

VISIT...

LANZAROTE  
*Caliente*.COM

Ленинградский орденa Ленина  
и ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени А. А. Жданова

Б. В. СТОЛЯРОВ,  
И. М. САВИНОВ,  
А. Г. ВИТЕНБЕРГ

# РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Под редакцией докт. хим. наук  
проф. Б. В. Иоффе

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования РСФСР  
в качестве учебного пособия  
для студентов химических факультетов  
университетов и химико-технологических  
институтов*



Издательство Ленинградского университета  
1973

УДК 543.544

Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Учебное пособие. Под ред. проф. Б. В. Иоффе. Л., Издательство Ленинградского университета, 1972, стр. 284.

В руководстве излагаются общие приемы и методы работы на газовых хроматографах, подробно описывается применение газовой хроматографии для аналитических целей. Уделено внимание специальным газо-хроматографическим методам идентификации и установления строения органических соединений. Впервые даются характеристика и описание конструкции отечественных хроматографов серии «Цвет», рассматриваются конструктивные особенности некоторых отечественных и зарубежных хроматографов.

Книга предназначена для преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов университетов и технологических институтов, а также для научных сотрудников, инженеров и лаборантов исследовательских и аналитических лабораторий, пользующихся газовой хроматографией или приступающих к ее освоению.

Илл. — 88, табл. — 33, библи. — 33 назв.

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

С появлением газовой хроматографии произошли коренные преобразования в аналитической химии, техническом, биохимическом, санитарно-химическом анализе и совершенно изменилась методология исследовательских работ, особенно в области органической химии. Труднейшие задачи определения ничтожно малых количеств веществ, не обладающих специфическими реакциями, установления индивидуального состава смесей многих десятков и сотен компонентов с близкими свойствами — задачи, постановка и практическое разрешение которых еще недавно казались совершенно нереальными, получили блестящее решение средствами газовой хроматографии. При этом открылись невиданные ранее перспективы автоматизации контроля и управления технологическими процессами, обусловленные резким сокращением продолжительности анализов, возможностью их автоматической обработки и интерпретации. Производство аппаратуры для газовой хроматографии стало самостоятельной и весьма важной отраслью приборостроения, на которой специализируются десятки фирм и конструкторских бюро.

Всеобщий интерес к газовой хроматографии как одному из самых эффективных современных методов инструментального анализа вызвал появление множества научных статей, специальных сборников, монографий и справочников. Однако при всем обилии литературы по газовой хроматографии ощущается острый недостаток учебных руководств, содержащих достаточно подробное и вместе с тем лаконичное описание современной серийной аппаратуры, пригодных для использования студентами в жестких рамках учебных планов. Отчасти это объясняется тем, что начальный период развития техники газовой хроматографии, характеризовавшейся необычайным многообразием аппаратуры, ее изменчивостью, поисками наиболее практичных и целесообразных конструктивных решений, завершился совсем недавно. Только сейчас определились оптимальные конструкции и сочетания отдельных узлов, стабилизировались универсальные и специальные типы хроматографических приборов. Практических руководств по обращению с отечественной аппаратурой по существу нет. Заводские описания и инструкции, незаменимые для работающего на хроматографах научно-технического персонала и обслуживающих их лиц, совершенно не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к учебным пособиям, и не учитывают специфику подготовки студентов-химиков, слабо знакомых с электроникой, современным приборостроением и технической терминологией.

С  $\frac{0253-017}{076(02)-73}$  Б.3-40-79-1973

Предлагаемое практическое руководство предназначается для студентов химических факультетов университетов и технологических институтов, проходящих специальный практикум по газовой хроматографии. В Ленинградском университете такой практикум существует с 1965 г. В настоящее время его объем составляет 42 часа и он проходит на 7 семестре студентами кафедр органической химии, природных соединений и физической химии после 20-часового лекционного курса. Курс этот включает элементарные сведения по теории газовой хроматографии, которые предполагаются известными для студентов, приступающих к практическим занятиям, и в данном руководстве не излагаются. Из предлагаемых 13 практических работ студенты выполняют 5—7 заданий. Работы 1, 2 (3 или 4), 6 (или 7), 10 (8, 9 или 11) являются обязательными, остальные выполняются по согласованию с преподавателем в зависимости от специализации студентов. Цель практикума состоит в ознакомлении учащихся с современной газо-хроматографической аппаратурой и применением ее для решения аналитических задач. В соответствии с этим работы, иллюстрирующие теоретические основы газовой хроматографии и возможности ее использования для физико-химической характеристики исследуемых веществ, в практикум не включены.

Из аппаратуры достаточно подробно описываются приборы серии «Цвет», относящиеся к лучшим образцам отечественных хроматографов, выпускаемые большими партиями и принятые к массовому производству.

В книге нашел отражение личный опыт авторов, один из которых принимал участие в создании этой аппаратуры, а другие — в ее испытании и длительной эксплуатации в лаборатории газовой хроматографии Ленинградского университета. Лаборатория эта располагала всеми основными моделями хроматографов «Цвет» с момента их выпуска и в настоящее время является одной из крупнейших газо-хроматографических лабораторий высших учебных заведений СССР.

Ограниченный объем книги не позволил рассмотреть конструктивные особенности других серийных отечественных хроматографов, выпускаемых московским заводом «Моснефтекип» и заводом газоанализаторов (г. Выру, ЭССР).

Введение, 2-я и 3-я главы написаны доц. Б. В. Столяровым, а глава 1-я — зам. начальника отдела ДФ ОКБА И. М. Савиновым и канд. хим. наук А. Г. Витенбергом. Основные разделы книги обсуждались всем авторским коллективом.

В организации практикума, проверке и подготовке работ принимали участие ст. лаборант С. К. Пospelова, ст. инженеры А. А. Федоров, Э. П. Бубнов, В. А. Жабин, мастер по приборам Л. И. Макаров и лаборант Н. В. Петраш. Рисунки к главе 1 выполнены по эскизам инженера В. А. Чередова.

*Профессор Б. В. Иоффе*

## ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография, как эффективный метод разделения и анализа сложных смесей газов, жидкостей и твердых тел, получила широкое признание лишь в 50-х годах нашего столетия и с тех пор непрерывно развивается и совершенствуется.

Не рассматривая сколь-нибудь подробно историю развития хроматографии, укажем лишь на капитальные работы, послужившие фундаментом всех известных в настоящее время хроматографических методов разделения и анализа многокомпонентных смесей органических и неорганических соединений.

В 1903—1906 гг. русский ученый, ботаник по специальности М. С. Цвет\* после множества экспериментов разделил сложную смесь растительных пигментов из листьев растений при пропускании ее петролейно-эфирного раствора через вертикальную стеклянную колонку, заполненную порошкообразным наполнителем (углекислым кальцием). При этом возник ряд окрашенных зон, по числу которых можно было судить о сложности состава анализируемой смеси. Пропуская через колонку различные растворители (полярные, неполярные), оказалось возможным регулировать степень распределения зон по длине колонки: сдвигать или раздвигать их, тем самым способствуя повышению точности последующего качественного и количественного определения. Так была создана жидкостная адсорбционная хроматография.\*\*

\* Михаил Семенович Цвет (1872—1919), приват-доцент Варшавского университета, впоследствии — преподаватель ботаники и микробиологии Варшавского политехнического института, член Петербургского общества естествоиспытателей. Биографические материалы о М. С. Цвете и об истории открытия им хроматографического метода см. [13]. Здесь и в дальнейшем квадратными скобками обозначена ссылка на литературу, список которой приведен на стр. 280.

\*\* Термин «хроматография» происходит от греческих слов «χρῶμα» — цвет, окраска и «γράφω» — пишу, описываю.



Стремление расширить возможности хроматографического метода, добиться большей эффективности разделения привело английских биохимиков Мартина\* и Синга в 1941 г. к созданию *распределительного* варианта хроматографии, получившего название *жидкость-жидкостной* хроматографии. В отличие от применявшихся ранее адсорбционных хроматографических колонок, разделение на которых обуславливалось различием в адсорбции компонентов жидкой фазы на твердом адсорбенте, Мартин и Синг описали новый тип хроматографических колонок, заполняемых силикагелем, смоченным водой. Силикагель здесь играет роль лишь носителя, а разделение связано с различным распределением анализируемых соединений между двумя жидкими фазами: водой, неподвижно закрепленной на силикагеле, и растворителем, несмешивающимся с водой.

Создателям нового варианта хроматографического разделения уже тогда было ясно, что в качестве подвижной фазы можно использовать не только жидкость, но также пар или газ. Выполненная Джеймсом и Мартином 10 лет спустя, т. е. в 1951—1952 гг., обстоятельная экспериментальная проверка этой идеи дала блестящие результаты.

Начиная с 1955 г. (в СССР — с 1958 г.) промышленность приступает к выпуску специальных приборов — газовых хроматографов, предназначенных для разделения сложных многокомпонентных смесей в газо-жидкостном и газо-адсорбционном вариантах.

Итак, любую разновидность хроматографии можно определить, как физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной.

*Неподвижная фаза* представляет собой поверхностно-активное твердое тело или жидкость, закрепленную на поверхности инертного твердого носителя. *Подвижная фаза* (газ или жидкость) протекает (просачивается) через слой неподвижной фазы.

Понятие *газовая хроматография* объединяет все хроматографические методы, в которых подвижной фазой является газ.

К *газо-жидкостной* (распределительной) *хроматографии* относятся все методы газовой хроматографии, в которых подвижной фазой является газ, а неподвижной фазой служит жидкость,

закрепленная на поверхности зерен твердого носителя или на стенках колонки.

*Газо-адсорбционная хроматография* включает все методы газовой хроматографии, в которых подвижной фазой является газ, а неподвижной фазой служит активное дисперсное твердое тело: древесный уголь, силикагель, графитированная сажа и др.

Принципиальная схема наиболее распространенного варианта проведения газо-хроматографического анализа сводится к следующему.

Перед началом анализа хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно промывают практически несорбирующимся (инертным) газом и в этот газ-носитель у входа в колонку вводят небольшую порцию анализируемой смеси компонентов, например, *A, B* и *C*.

Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга инертным газом-носителем *G* (рис. 1, *a*).

Практически формирование зон проявляемых компонентов наблюдается в течение всего пути следования компонентов, т. е. на протяжении всей длины колонки. Из-за имеющих место диффузионных процессов в подвижной и неподвижной фазах границы зон размываются, так что максимальная концентрация каждого компонента оказывается сосредоточенной в центре зоны.

Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо физического свойства газового потока (так называемое дифференциальное детектирование, подробнее см. стр. 32), то выходная хроматографическая кривая, *хроматограмма*, запишется в виде более или менее острых пиков, возвышающихся над нулевой (базовой) линией, уровень которой по окончании анализа, как правило, соответствует исходному ее положению до начала анализа (рис. 1, *b*). Таким образом, сразу же по окончании одного анализа колонка автоматически оказывается подготовленной к выполнению следующего.

Времена выхода (проявления) компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, или иначе, объемы газа-носителя, затраченные на перенос через колонку каждого компонента, дают качественную характеристику анализируемых веществ.

Сопоставление площадей (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью проводить количественные определения.

Кроме качественных и количественных определений рассмотренная методика позволяет проводить препаративное выделение и очистку любого содержащегося в анализируемом образце вещества, поскольку имеется принципиальная возможность осуществления полного разделения всех компонентов смеси.

\* Арчер Джон Портер Мартин, английский биохимик, выпускник Кембриджского университета, член Королевского общества, родился в 1910 г. в Лондоне. В 40—60-х гг. руководил исследовательской работой ряда крупных биохимических и медико-биологических лабораторий и научных центров. В настоящее время — профессор Кентского университета. За создание и обширные исследования в области распределительной хроматографии в 1952 г. удостоен Нобелевской премии.

Одним из недостатков газо-хроматографического анализа при постоянных температуре и скорости газа-носителя является то, что анализируя смесь компонентов, сильно различающихся по характеристикам удерживания, трудно выбрать оптимальные температуру колонки и скорость газа-носителя.

При невысокой температуре колонки (или небольшой скорости газа-носителя) лишь пики первых (как правило, наиболее лету-

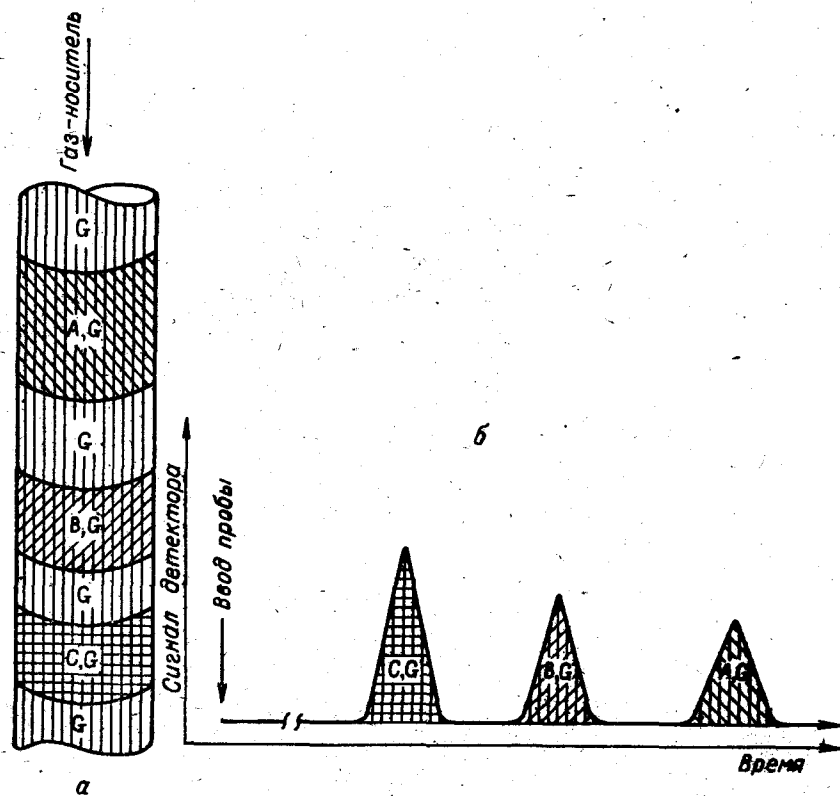


Рис. 1. Проявительная газовая хроматография:

а — участок колонки со оложившимся распределением хроматографических зон;  
б — хроматограмма.

чих) компонентов будут резко очерчены на хроматограмме. Хроматографические зоны последующих компонентов будут все более и более размываться потоком газа-носителя, что приведет к регистрации на хроматограмме уширяющихся по оси времени пиков, которые в пределе могут слиться с нулевой линией. Общая продолжительность анализа при этом составит довольно значительное время.

При повышенной температуре колонки или увеличенной скорости газа-носителя удобную для качественных и количественных измерений форму приобретут на хроматограмме пики последних выходящих из колонки компонентов. Общее время анализа будет небольшим, однако, наиболее летучие (наименее удерживаемые) компоненты выйдут из колонки частично или полностью неразделенными. Вид подобных хроматограмм представлен на рис. 2. К настоящему времени найдены пути технического решения проблемы увеличения температуры или скорости газа-носителя в ходе анализа по заданной программе, что намного расширило границы практического использования газовой хроматографии.

Необычайно высокие темпы ее развития и непрерывного совершенствования объясняются следующими причинами.

1. Сравнительная простота аппаратного оформления.

2. Весьма широкие границы применения, непрерывно расширяемые возникновением новых разновидностей первоначального варианта.

В настоящее время с помощью газовой хроматографии можно выполнять качественное и количественное определение компонентов смесей любых органических и неорганических газов, жидкостей и твердых тел, упругость пара которых при температуре колонки превышает 0,001—1 мм рт. ст., т. е. перегоняющихся без разложения в области температур до 400—500°C или соединений, для которых отработана методика воспроизводимого разложения.

Методом газовой хроматографии могут анализироваться и такие соединения, которые хотя и не входят в только что очерченную область, но могут быть превращены в летучие производные или производные, которые можно подвергать пиролизу.

3. Возможность разделения и количественного анализа с высокой точностью гаммовых (миллионных долей грамма) количеств смесей компонентов, не поддающихся исследованию никакими другими известными физико-химическими методами.

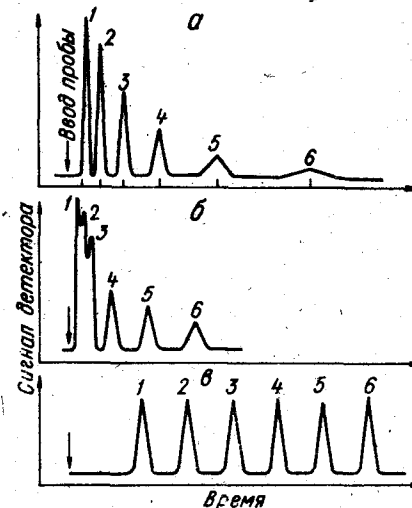


Рис. 2. Возможные профили хроматограмм одной и той же смеси из шести компонентов:

а — при относительно низких или б — при относительно высоких температуре или скорости газа-носителя; в — при линейном повышении температуры или скорости газа-носителя в ходе анализа.

4. Быстрота выполнения анализа. Весь цикл газо-хроматографического разделения может осуществляться за минуты или даже секунды.

5. Широкий выбор стационарных жидких фаз и адсорбентов, а также типов колонок и рабочих параметров хроматографического опыта, позволяющий добиваться разделения соединений с едва заметной разницей в упругости паров.

6. Газовая хроматография получила заслуженное признание не только как мощное средство аналитического контроля, но также (препаративный вариант метода) и как способ очистки химических препаратов от примесей или выделения отдельных компонентов из смесей.

7. Осуществление химических реакций в самой хроматографической колонке или в реакторах, составляющих с ней единую систему (*реакционная газовая хроматография*), открывает дополнительные возможности для проведения структурного анализа и идентификации неизвестных соединений.

8. В последние годы все более расширяется неаналитическое применение газовой хроматографии,\* связанное с исследованием физико-химических характеристик хроматографируемого вещества и неподвижной фазы, а также кинетики каталитических реакций.

9. Совмещение достоинств газовой хроматографии и других современных инструментальных методов анализа (некоторые виды спектроскопии, рефрактометрия, кулонометрия) в едином аппаратном оформлении открывает невиданные ранее перспективы качественного и количественного исследования весьма сложных по составу смесей соединений.

10. Метод газовой хроматографии хорошо поддается автоматизации. В этом его неоспоримое преимущество перед другими современными приемами физико-химического анализа для химической промышленности. В настоящее время цеха крупных химических заводов-комбинатов оборудованы десятками газовых хроматографов, контролирующих и регулирующих производственные процессы.

В наши дни газовая хроматография оказывает неоценимую помощь не только химии, но также геологии, медицине, биологии и многим другим направлениям науки и техники, включая такие различные области применения, как криминалистику и освоение космического пространства.

\* Не преследующее целей разделения многокомпонентных смесей. В некоторых случаях (например, при изучении термодинамики сорбции или при определении удельной поверхности твердых тел — катализаторов или адсорбентов) достаточно получить хроматографическую зону лишь одного вещества.

## ГЛАВА I

### АППАРАТУРА ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

#### 1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

Газовый аналитический хроматограф представляет собой совокупность взаимодействующих систем, предназначенных для проведения анализа в оптимальном режиме хроматографического разделения исследуемой смеси с целью определения ее состава.

Принципиальная (функциональная) схема аналитического лабораторного газового хроматографа представлена на рис. 3. Установка, стабилизация и очистка потоков газа-носителя и дополнительных газов (если они необходимы для питания детектора) выполняется *системой подготовки газов*. Дозирующее устройство позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенное количество анализируемой смеси в газообразном состоянии. Поток газа-носителя вносит анализируемую пробу в колонку, где осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты. Последние в смеси с газом-носителем подаются в детектор, который преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент — газ-носитель) по сравнению с чистым газом-носителем в электрический сигнал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси. Детектор с соответствующим блоком питания составляет *систему детектирования*.

Необходимые температурные режимы колонки, детектора и дозирующего устройства достигаются помещением их в соответствующие термостаты, управляемые терморегулятором. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используется программатор температуры. Термостаты и терморегулятор с программатором составляют *систему термостатирования*, в которую может также входить устройство для измерения температуры.

Сигнал детектора, преобразованный усилителем, записывается в виде хроматограммы автоматическим потенциометром. Для

некоторых детекторов сигнал может быть записан без предварительного усиления.

Количественная обработка хроматограмм может производиться вручную или с помощью интегратора, автоматически фиксирующего площадь пика и время его выхода.

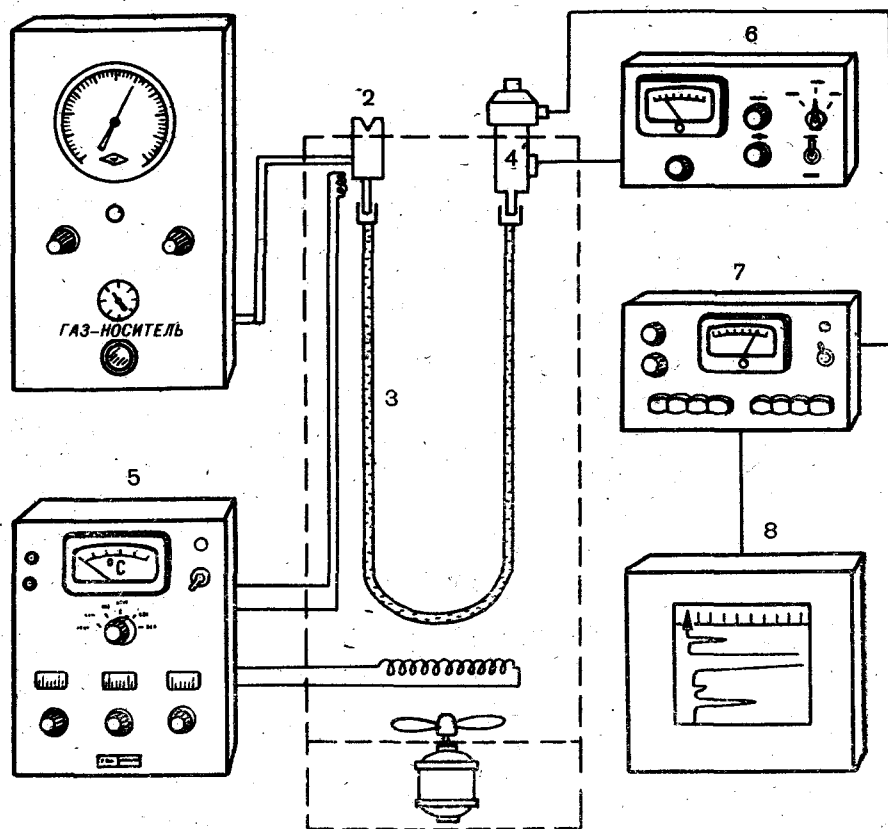


Рис. 3. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 — система подготовки газов; 2 — дозирующее устройство; 3 — колонка; 4 — детектор; 5 — терморегулятор; 6 — блок питания детектора; 7 — усилитель; 8 — регистратор.

Газовые функциональные связи показаны двойной чертой, электрические — одинарной чертой, термостатируемые элементы заключены в пунктирный контур.

Все функциональные системы хроматографа взаимосвязаны, поэтому работа прибора может быть удовлетворительной лишь при условии четкой и правильной работы каждой системы в отдельности.

## 2. ОСНОВНЫЕ СИСТЕМЫ И УЗЛЫ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

### 2.1. Система подготовки газов

Система подготовки газов предназначена для установки, стабилизации и измерения скорости потоков газа-носителя, и газов, питающих некоторые детекторы (ионизационно-пламенный, плотномер и др.), а также для очистки газов. Особенно важное значение имеет установка и стабилизация оптимальной для данного анализа величины расхода газа-носителя, оказывающей непосредственное влияние на параметры удерживания и размеры пиков анализируемых веществ. Важно также исключить влияние колебаний расходов газа-носителя и дополнительных газов на чувствительность детекторов, чтобы не допустить связанного с этим неконтролируемого изменения параметров пиков. Кроме того, недостаточная стабильность газовых потоков часто является причиной неустойчивости нулевой линии, что затрудняет количественную обработку хроматограмм.

Установка и необходимая стабилизация газовых потоков осуществляется совокупностью нескольких элементов, основными из которых являются дроссель, регулятор давления и регулятор расхода.

Дроссель представляет собой устройство, позволяющее изменять расход (объемную скорость) газа путем изменения аэродинамического сопротивления канала, по которому течет газ. Схема конструкции дросселя приведена на рис. 4. Входная и выходная камеры сообщаются каналом, в котором находится исполнительный элемент, жестко связанный с задающим элементом с помощью пружины. Изменение сопротивления канала, по которому газ перетекает из входной камеры в выходную, достигается перемещением исполнительного элемента, открывающего или закрывающего канал. Для каждого дросселя имеется определенная зависимость расхода газа от величины перемещения исполнительного

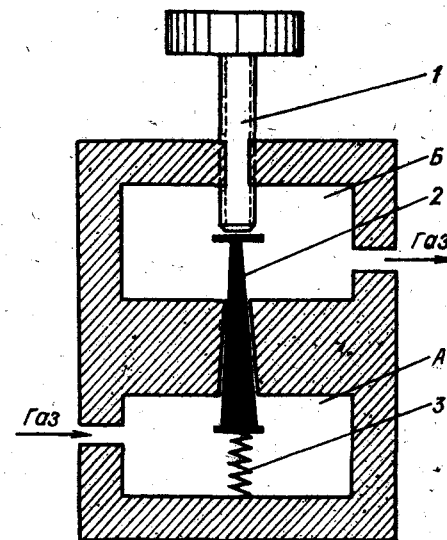


Рис. 4. Схема дросселя:

А — входная камера; Б — выходная камера.  
1 — задающий элемент (винт); 2 — исполнительный элемент; 3 — пружина исполнительного элемента.

элемента (его характеристика) при постоянном входном давлении газа.

Для установки расхода используются дроссели с пологой равномерной характеристикой, близкой к линейной (дроссели I вида, рис. 5), обеспечивающей плавность установки в широком диапазоне расходов. Обычно в таких дросселях, называемых вентилями тонкой или плавной регулировки, в качестве исполнительного элемента используется коническая игла, перемещающаяся в цилиндрической втулке. Выдвижение иглы из втулки увеличивает сечение канала, вызывая увеличение расхода (открытие дросселя). Для плавности установки расхода задающее устройство снабжается резьбой с малым шагом, позволяющей осуществлять малые перемещения исполнительного элемента.

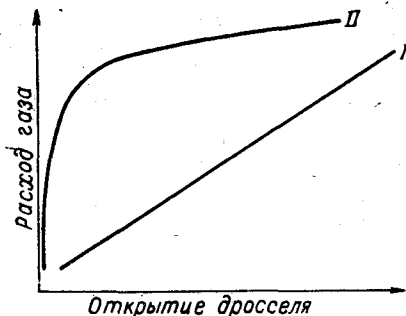


Рис. 5. Характеристики дросселя I и II вида.

Другая группа дросселей имеет, напротив, весьма крутую характеристику при начальных смещениях исполнительного элемента и область «насыщения» при больших смещениях (дроссели II вида, рис. 5). Подобные дроссели используются в схемах автоматического регулирования давления или расхода, где малые смещения исполнительного механизма должны вызывать заметные изменения расхода газа.

Обычно в качестве исполнительного элемента в таких дросселях используется шарик или плоская заслонка, закрывающие отверстие в диафрагме (седле). Дроссель не стабилизирует давление на выходе, он лишь снижает входное давление. Использование дросселя для установки расхода возможно только при постоянном входном давлении газа (например, при питании от индивидуального баллона).

Роль стабилизатора давления выполняет *регулятор давления*, значительно снижающий изменения давления на входе в колонку, вызванные колебаниями внешнего давления газа. Конструктивно регулятор давления (рис. 6) аналогичен дросселю с той лишь разницей, что отсутствует жесткая связь между задающим и исполнительным элементом, в качестве которого используется дроссель II вида. Мембрана в регуляторе давления воспринимает изменение давления газа и передает соответствующее смещение исполнительному элементу.

При открывании регулятора задающий механизм через пружину действует на мембрану и отжимает дроссель от седла, соединяя входную камеру регулятора с выходной. В выходной камере устанавливается заданное давление, при котором усилие,

создаваемое давлением газа на мембрану, равно противоположному усилию пружины задающего устройства. При этом через дроссель устанавливается расход, поддерживающий необходимое давление на выходе регулятора.

При уменьшении давления газа во внешней линии (например, при включении в ту же линию других потребителей газа) несколько уменьшается давление под мембраной, что вызывает перемещение мембраны и дросселя вниз. При этом происходит дополнительное открытие дросселя, и увеличивается скорость протекания газа в выходную полость, пока давление под мембраной и расход через регулятор не восстановятся практически до первоначальных значений при изменившемся входном давлении. Так как дроссель имеет крутую характеристику, необходимо открытие достигается весьма малым изменением давления под мембраной, поэтому восстановление первоначального выходного давления регулятором производится быстро и практически полностью. Аналогичным образом работает регулятор и при увеличении внешнего давления.

В некоторых случаях, необходимо поддерживать постоянный расход газа-носителя через колонку, когда ее сопротивление изменяется в процессе анализа. Для этой цели используется *регулятор расхода* (рис. 7).

Регулятор расхода имеет три камеры: входная и промежуточная камеры разделены мембраной и сообщаются установочным дросселем I вида, выходная и промежуточная камеры сообщаются регулирующим дросселем II вида, связанным с мембраной, воспринимающей разницу входного и промежуточного давлений.

Задание необходимого расхода осуществляется открытием установочного дросселя. При постоянном входном давлении

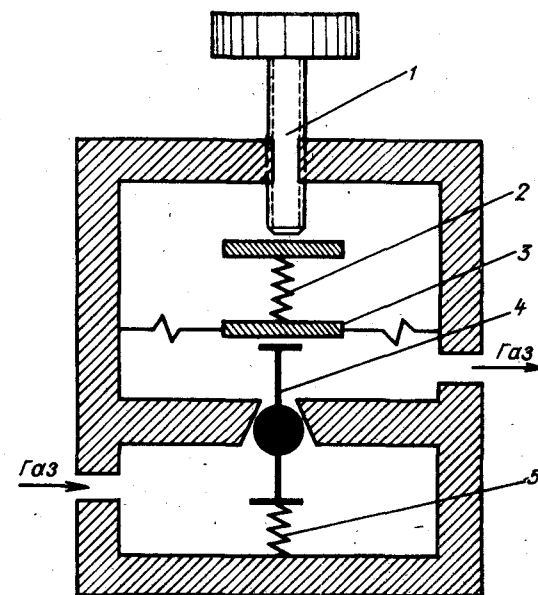


Рис. 6. Схема регулятора давления газа:

1 — задающий элемент (винт); 2 — пружина задающего элемента; 3 — мембрана; 4 — исполнительный элемент (дроссель); 5 — пружина дросселя.

регулятор поддерживает расход, заданный суммой сопротивлений обоих дросселей и хроматографической колонки. Сопротивление установочного дросселя определяется его начальным положением и не изменяется. Регулятор реагирует на изменение сопротивления колонки таким изменением сопротивления регулирующего дросселя, что их сумма всегда остается постоянной и расход не

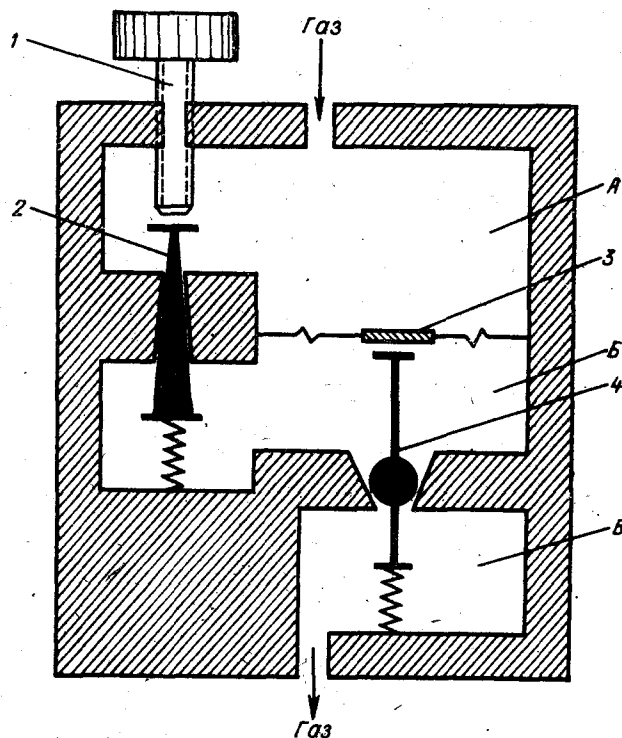


Рис. 7. Схема регулятора расхода газа:

А — входная камера; Б — промежуточная камера; В — выходная камера.  
1 — задающий элемент; 2 — установочный дроссель; 3 — мембрана; 4 — регулирующий дроссель.

меняется. Например, при увеличении сопротивления колонки с повышением температуры растет давление в выходной камере и частично под мембраной. Это приводит к смещению мембраны вверх и дополнительному открытию регулирующего дросселя, что облегчает перетекание газа из промежуточной камеры в выходную. В результате давление под мембраной снижается практически до первоначального уровня, а в выходной камере (на входе в колонку) возрастает, и расход газа восстанавливается.

Поскольку регулятор расхода реагирует на изменение выходного давления, время его реакции зависит от объема газовых линий после регулятора. Чем меньше этот объем, тем быстрее меняется в нем давление до порога срабатывания регулятора. Для уменьшения инерционности регулятора следует стремиться к сокращению этого объема, который складывается из объемов фильтров, манометров, дозаторов, соединительных линий и колонки.

Очистка газовых потоков от пыли, влаги и органических соединений выполняется с помощью фильтров, заполненных достаточно активными адсорбентами (силикагель, уголь, молекулярные сита). Чистота газов особенно важна при работе с высокочувствительными ионизационными детекторами (ионизационно-пламенным, электронно-захватным, аргоновым, гелиевым), где примеси могут являться дополнительным источником искажений нулевой линии. Допустимый уровень загрязнения газов зависит от стабильности газовых потоков, так как колебания расхода газа могут фиксироваться детектором в виде переменного фонового тока, создаваемого примесями, и приводят к нарушению устойчивости нулевой линии.

Измерение величин газовых потоков производится с помощью мыльно-пенных измерителей, реометров и ротаметров (рис. 8).

Наибольшая точность измерения расхода обеспечивается мыльно-пенным (пленочным) измерителем при учете поправок на температуру, давление и влажность газа. Измерение расхода производится по времени прохождения мыльной пленкой известного объема калиброванной стеклянной трубки. Однако мыльно-пенный измеритель не может быть встроен в хроматограф и обеспечивает лишь периодическое измерение расхода на выходе из колонки или из детектора. При измерении расходов в сравнительно узком диапазоне могут быть применены реометры с близкой к линейной зависимостью разницы уровней рабочей жидкости от расхода газа через встроенный в реометр дроссель. Реометр удобен относительно просто выполняемой калибровкой и наглядностью показаний. Однако введение его в линию газа для получения непрерывных измерений нежелательно, так как пары рабочей жидкости реометра загрязняют газ и не исключена возможность переброса жидкости в газовую линию.

Ротаметры, представляющие собой конические калиброванные трубки, в которых уровень поднятия поплавка зависит от скорости газа, позволяют проводить лишь ориентировочные измерения.

Чаще всего расход газа измеряется косвенным путем по давлению на входе хроматографической колонки, которое всегда доступно измерению с заданной точностью при использовании манометров соответствующего класса. Если аэродинамическое сопротивление нагрузки (колонки, дросселя) постоянно, манометр может быть прокалиброван непосредственно в значениях расхода.

Соединения элементов газовых линий в хроматографах обычно выполняются с помощью трубок малого диаметра (0,5—2 мм) из нержавеющей стали. Уплотнения соединений осуществляются плоскими или фигурными прокладками — металлическими (медь, алюминий) для соединений в горячей зоне и мягкими (резина, полимерные материалы) для соединений элементов, работающих при комнатной температуре.

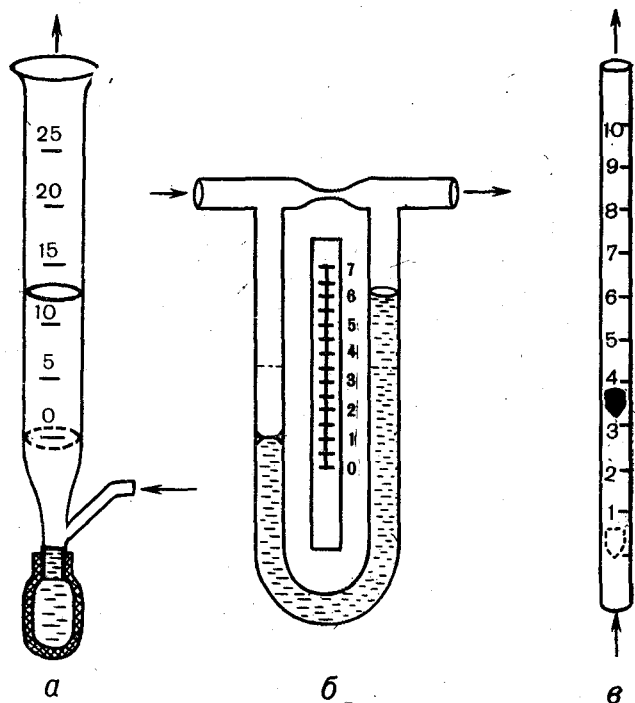


Рис. 8. Измерители расхода газа:

а — мыльно-пленный; б — реометр; в — ротаметр. Стрелками показано направление потока газа-носителя; пунктиром показано исходное положение мыльной пленки (а), уровня рабочей жидкости (б) и поплавка (в).

Принципиальная схема линии газа-носителя в лабораторном хроматографе представлена на рис. 9. Сочетание в одной линии регуляторов давления и расхода позволяет поддерживать расход постоянным при изменении внешнего давления газа и сопротивления колонки. Манометры необходимы для контроля режима работы регуляторов (перепада давления на регуляторах) и давления на входе в колонку. Входной фильтр обеспечивает первичную очистку газа от пыли и влаги, выходной фильтр производит окончательную очистку газа от примесей.

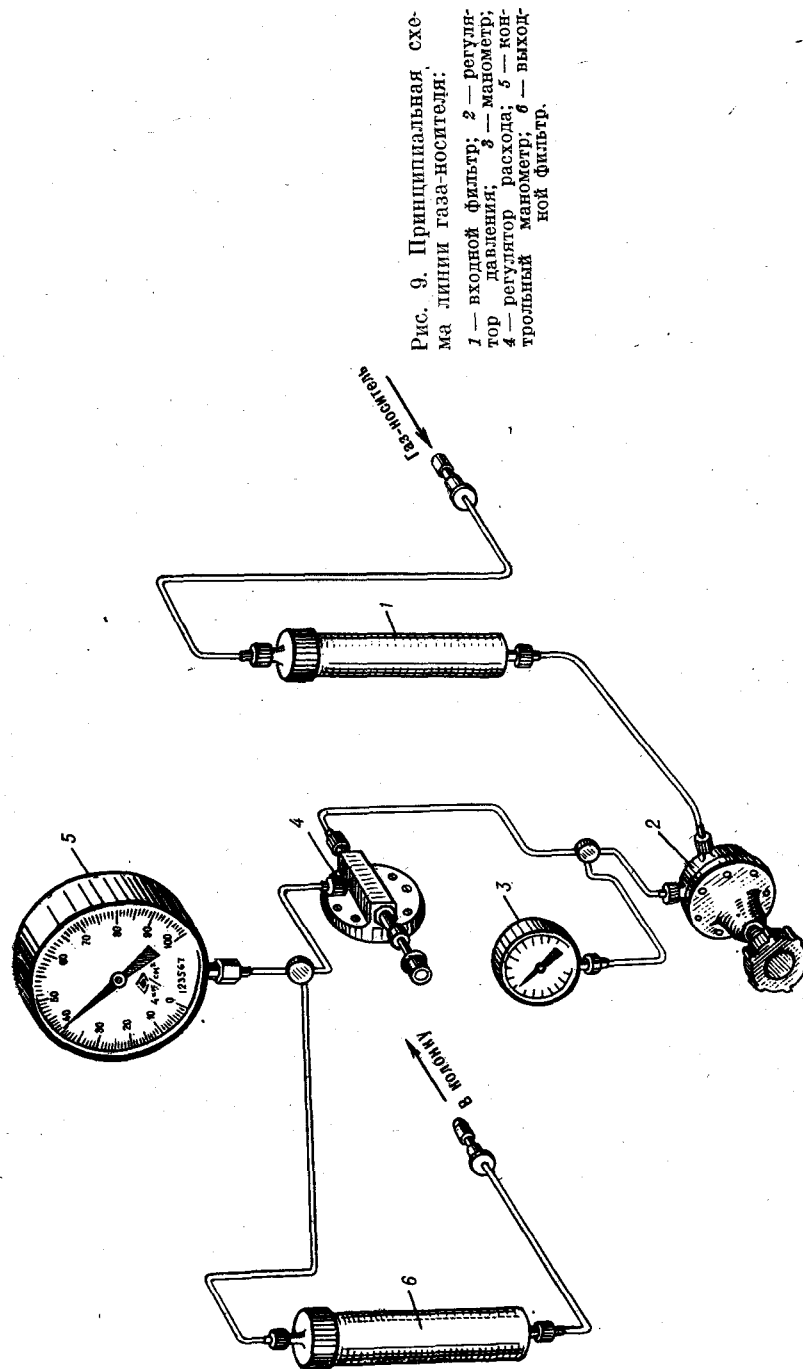


Рис. 9. Принципиальная схема линии газа-носителя: 1 — входной фильтр; 2 — регулятор давления; 3 — манометр; 4 — регулятор расхода; 5 — контрольный манометр; 6 — выходной фильтр.



Герметичность газовой схемы проверяют по отсутствию уменьшения давления в линии, закрытой на входе и выходе. Места утечки находят нанесением мыльного раствора по образованию пузырьков газа и устраняют подтягиванием соответствующих соединений.

## 2.2. Дозирующие устройства

Дозирующие устройства (дозаторы) предназначены для введения в хроматографическую колонку определенного количества анализируемой смеси (пробы).

При введении пробы должны выполняться несколько общих требований.

1. Прежде всего состав пробы, введенной в колонку, должен быть идентичен составу анализируемой смеси, за исключением некоторых специальных случаев, когда не требуется определять полный состав смеси.

Если при дозировании не удастся достичь полной идентичности количественного состава анализируемой смеси и введенной пробы, важно обеспечить постоянство при многократном дозировании. В этом случае можно избежать ошибки анализа, связанной с искажением состава пробы, путем выбора соответствующего метода калибровки прибора.

Нарушение идентичности состава пробы и анализируемой смеси может быть вызвано многими причинами, в частности: наличием в дозаторе непродуваемых («мертвых») объемов; потерей части пробы при введении ее в колонку; химическими реакциями между компонентами пробы или термодеструкцией их, вызванными высокой температурой дозатора и каталитическим действием материалов дозатора, имеющих контакт с пробой.

2. При многократном введении одной и той же пробы в постоянных условиях величина пробы (ее объем или масса) должна изменяться лишь незначительно в заданных пределах (обычно 1—3%), т. е. величина пробы должна воспроизводиться. Изменение величины пробы обуславливается недостатками конструкции дозирующего устройства, непостоянством условий дозирования и субъективной ошибкой оператора, производящего дозирование. Требования к воспроизводимости могут быть существенно различными в зависимости от выбранных способов калибровки хроматографа и обработки хроматограмм, а также от заданной точности анализа.

3. При введении пробы, ее размывание и разбавление газом-носителем должно быть наименьшим, так как в общем случае, чем меньшую начальную часть колонки занимает проба, тем большей эффективности разделения можно достичь, что наглядно видно из следующих экспериментальных данных:

### Зависимость эффективности колонки от объема введенной дозы

|                                                         |    |     |     |        |
|---------------------------------------------------------|----|-----|-----|--------|
| Начальная часть длины колонки, заполненная пробой, %    | 25 | 5   | 2,5 | 0,5    |
| Достигнутая эффективность (число теоретических тарелок) | 4  | 100 | 400 | 10 000 |

Размывание пробы зависит от конструкции дозатора и его температурного режима. Последний фактор имеет значение при введении жидких и твердых проб и связан с необходимостью их быстрого испарения. Однако температура дозатора не должна быть слишком высокой для того, чтобы исключить возможность термической деструкции различных веществ.

4. Введение пробы не должно вызывать изменения установившегося режима работы систем хроматографа (запекания нулевой линии в момент введения, резкого изменения давления газ-носителя, изменения температуры дозатора), что может быть обусловлено разгерметизацией системы при введении пробы, введением слишком большой пробы, изменением сопротивления линии газ-носителя при дозировании.

5. Величина пробы выбирается с учетом сорбционной емкости колонки так, чтобы не вызвать перегрузки колонки (ограничение максимальной величины) и с учетом чувствительности детектора, который должен четко зарегистрировать соответствующие количества разделенных веществ (ограничение минимальной величины пробы).

В аналитической практике приходится иметь дело с пробами разнообразными как по величине, так и по агрегатному состоянию, однако универсального дозирующего устройства, позволяющего эффективно вводить большие и малые, газообразные, жидкие и твердые пробы, не имеется.

Существуют несколько типов дозаторов, конструкции которых определяются агрегатным состоянием вводимых проб.

Для дозирования газообразных смесей используют газовые краны-дозаторы, позволяющие включать калиброванную емкость, предварительно заполненную анализируемой газовой смесью, в поток газа-носителя, который переносит дозу в виде газовой «пробки» в хроматографическую колонку. В зависимости от конструкции переключающего устройства различают поворотные и штоковые газовые краны.

Поворотный газовый кран (рис. 10) состоит из корпуса (неподвижной детали) со штуцерами, через которые подводятся газ-носитель и анализируемый газ, и подвижной детали — поворотной втулки — с каналами, соединяющими линии газа-носителя и анализируемого газа. Величина пробы определяется объемом калиброванной трубки (дозы), которая может устанавливаться на штуцерах корпуса (рис. 10, а). Иногда калиброванный объем (доза) заключен в самой поворотной втулке (рис. 10, б). В одном из фиксированных положений (положение I) поворотной втулки



происходит заполнение дозы анализируемым газом; после поворота втулки (положение II) газ-носитель перемещает анализируемый газ в колонку. Для повторного дозирования необходимо вернуть кран в положение I и вновь заполнить дозу анализируемым газом. Для изменения величины пробы в первом случае (рис. 10, а) достаточно лишь заменить сменную дозирующую трубку, в то вре-

мещение которого меняет порядок сообщения штуцеров таким образом, что дозируемый объем оказывается включенным либо в линию анализируемого газа (положение I — заполнение), либо в линию газа-носителя (положение II — дозирование). Штоковые краны-дозаторы значительно проще в изготовлении и эксплуатации, так как не требуют тщательной подгонки и притирки сопря-

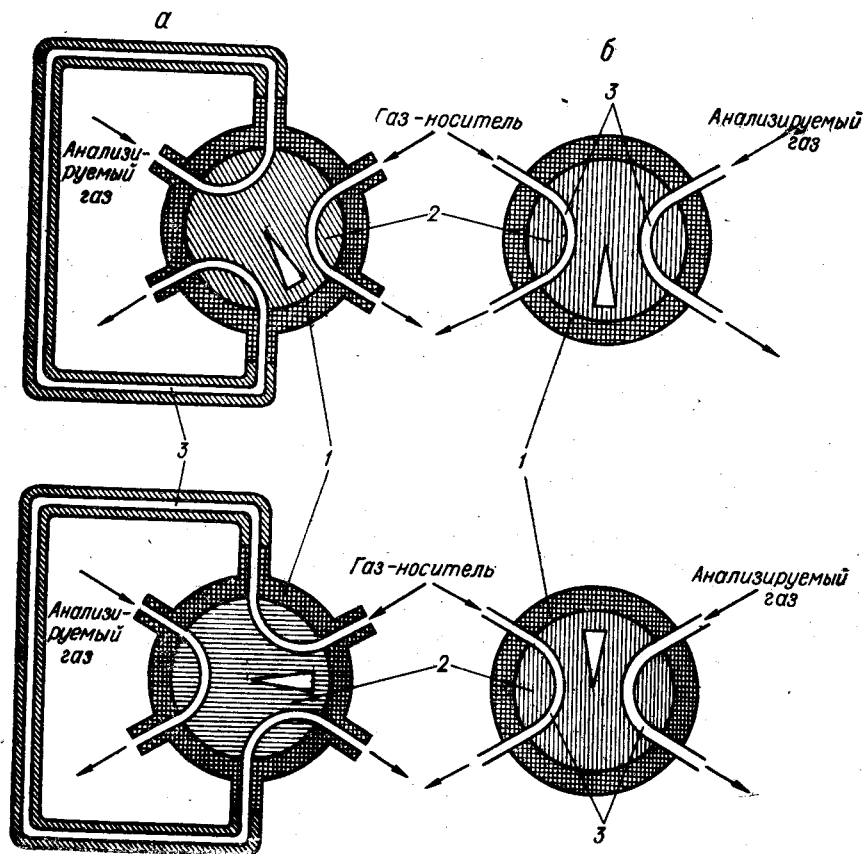


Рис. 10. Схема поворотного газового крана-дозатора:

а — с дозируемым объемом, устанавливающимся на штуцерах корпуса крана;  
б — с дозируемым объемом, находящемся в поворотной втулке.  
1 — корпус; 2 — поворотная втулка; 3 — доза.

мя как изменение дозируемого объема во втором случае (рис. 10, б) связано с разборкой всего крана-дозатора и заменой поворотной втулки.

В штоковых кранах-дозаторах (рис. 11) вместо поворотной втулки используется шток с уплотнительными элементами, пере-

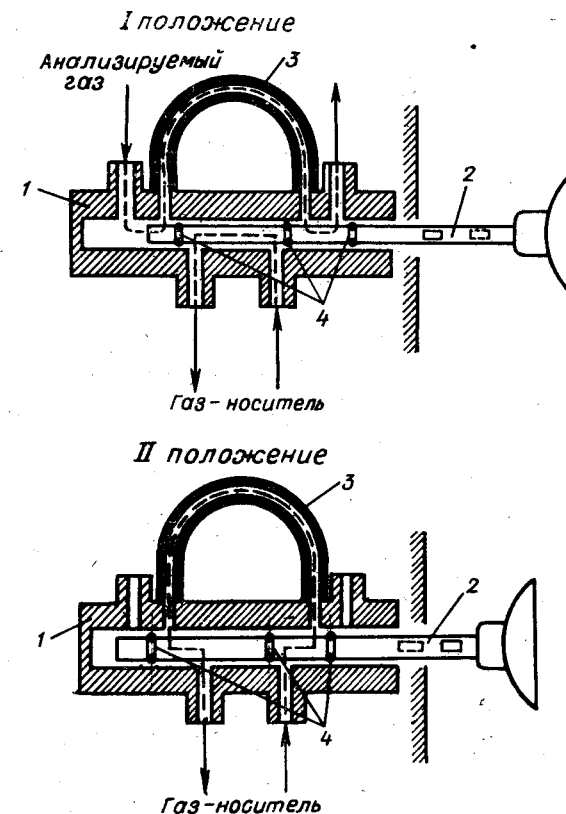


Рис. 11. Схема штокового газового крана-дозатора:

1 — корпус; 2 — шток; 3 — доза; 4 — уплотнительные кольца.

женных деталей, совершенно необходимой для поворотных кранов. Уплотнение между внутренней поверхностью цилиндра и штоком достигается с помощью мягких элементов — чаще всего резиновых колец, зафиксированных в кольцевых выточках штока. Однако применение подобных уплотнительных элементов может привести к значительной «памяти» дозатора — появление лишних

пиков, соответствующих компонентам ранее анализируемых смесей, из-за их сорбции материалом уплотнительных элементов.

При использовании газовых кранов вполне достижима воспроизводимость результатов анализа на уровне 0,5—1,0 отн. %, при этом необходимо следить за сохранением давления анализируемой газовой смеси и температуры калиброванной трубки (дозы). Использование газовых кранов-дозаторов ограничивается также необходимостью иметь сравнительно большие количества анализируемой газовой смеси для промывания и заполнения дозы.

Жидкие смеси вводятся в колонку с помощью специальных шприцев через термостойкое резиновое уплотнение испарителя. Испаритель представляет собой нагреваемый до определенной температуры металлический блок (рис. 12) с каналом для ввода и испарения жидкой пробы. В канал подается поток предварительно нагретого газа-носителя. С одной стороны канал закрыт пробкой из термостойкой резины, с другой стороны канала присоединена хроматографическая колонка. Игла шприца с анализируемой жидкостью вводится через термостойкое уплотнение в канал испарителя, введенная проба быстро испаряется и переносится потоком газа-носителя в колонку. Для эффективного введения пробы очень важно, чтобы в канале испарителя не было непродуваемого объема, так как попадание части пробы в такой объем приводит к длительному диффузионному вымыванию ее в колонку, что вызывает значительную асимметрию пиков.

Температура испарителя влияет на начальную ширину полосы пробы на колонке и эффективность разделения. Обычно температура испарителя выбирается равной или на 30—50 град выше температуры кипения наиболее высококипящих компонентов смеси, чтобы обеспечить быстрое испарение. Если повышение температуры испарителя приводит к повышению эффективности разделения, значит первоначально выбранная температура испарителя мала. Однако излишнее повышение температуры испарителя нежелательно, так как оно может вызвать термодеструкцию анализируемых компонентов или перегрев начальной части колонки, если последняя присоединена непосредственно к испарителю.

При высокой (более 300°C) температуре термостойкое резиновое уплотнение канала испарителя постепенно теряет эластичность, нарушается герметичность испарителя. Для предотвращения этого явления обычно принимают меры для охлаждения «головки» испарителя, что позволяет сохранить необходимые качества уплотнения. К увеличению «хвостов» пиков и снижению эффективности разделения смеси приводит попадание резиновой крошки в канал испарителя. При появлении подобных симптомов канал испарителя следует тщательно промыть и продуть газом-носителем или воздухом.

Введение жидких проб в испаритель осуществляется специальным микрошприцем, позволяющим вводить пробы объемом от 0,1 до 50 мкл. Действие шприцев основано на вытеснении

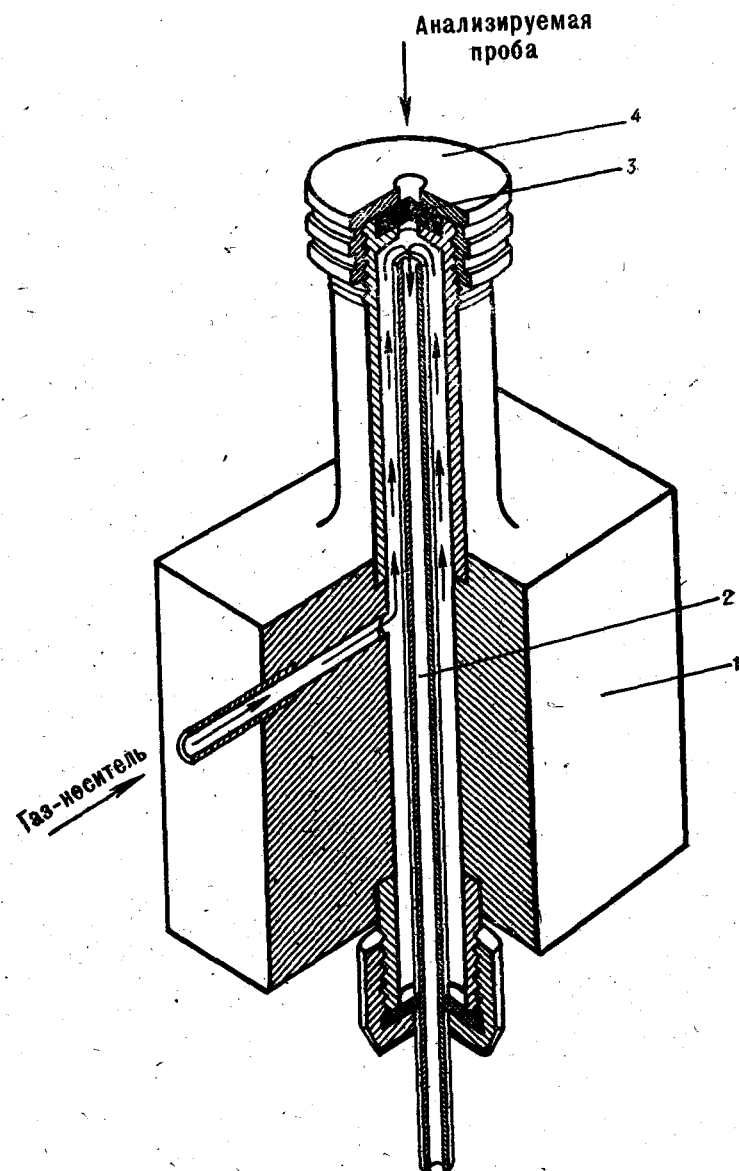


Рис. 12. Испаритель:

1 — корпус; 2 — канал испарения пробы; 3 — термостойкое уплотнение; 4 — прижимная гайка.

поршнем определенного объема жидкости из калиброванного цилиндра шприца. Ограничение величины перемещения поршня производится либо вручную, либо с помощью микрометрического винта (рис. 13, а); в последнем случае обеспечивается более точное измерение дозируемого объема.

Наибольшее распространение, однако, получили шприцы без микрометрического винта, что связано с их простотой и удобством эксплуатации. Дозируемый объем жидкости заключен в стеклянный калиброванный цилиндр, на котором нанесена шкала в микролитрах (рис. 13, б). В качестве поршня используется калиброванная проволока из вольфрама или нержавеющей стали. Поршень и цилиндр взаимно притерты и не требуют смазки. Обычно герметичность шприца достигается за счет самой дозируемой жидкости, смачивающей сопряженные поверхности цилиндра и плунжера. Недостатком такого шприца является относительно большой объем иглы (до 1,5 мкл). Часть жидкости, заключенная в игле, не выдавливается из шприца при полном введении поршня в цилиндр, но частично испаряется при введении иглы в испаритель. Количество извлекаемой из иглы жидкости зависит от глубины ввода и продолжительности пребывания иглы в испарителе и не поддается непосредственному контролю, что является дополнительным источником невоспроизводимости величины пробы. Кроме того, большой объем иглы ограничивает минимальную величину вводимой пробы (1—2 мкл).

Этого недостатка не имеют микрошприцы (рис. 13, в), в которых дозируемый объем заключен в самой игле. Плунжер в виде вольфрамовой проволоки передвигается в игле, герметичность шприца обеспечивается фторопластовым сальником, помещенным в основании иглы. С помощью таких микрошприцев можно вводить пробы от 0,05 до 1 мкл.

При использовании микрошприцев и наличии определенного опыта оператора воспроизводимость введения жидких проб можно довести до 1,5—2,5 %.

Общий недостаток микрошприцев — малая механическая прочность, что вызывает необходимость весьма осторожного обращения с ними. При переходе от одной дозирующей смеси к другой микрошприцы должны быть тщательно промыты соответствующими растворителями.

Несмотря на то, что микрошприцы позволяют вводить довольно малые пробы (до 0,05 мкл), в ряде случаев (при работе с капиллярными колонками или с высокочувствительными специфическими детекторами) необходимо вводить значительно меньшие объемы жидких проб ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мкл).

Необходимое уменьшение величины пробы достигается разделением потока газа-носителя перед вводом в колонку с помощью делителя потока (рис. 14): большая часть потока газа-носителя и содержащейся в нем испаренной пробы направляется на сброс в атмосферу, а значительно меньшая часть попадает в колонку.

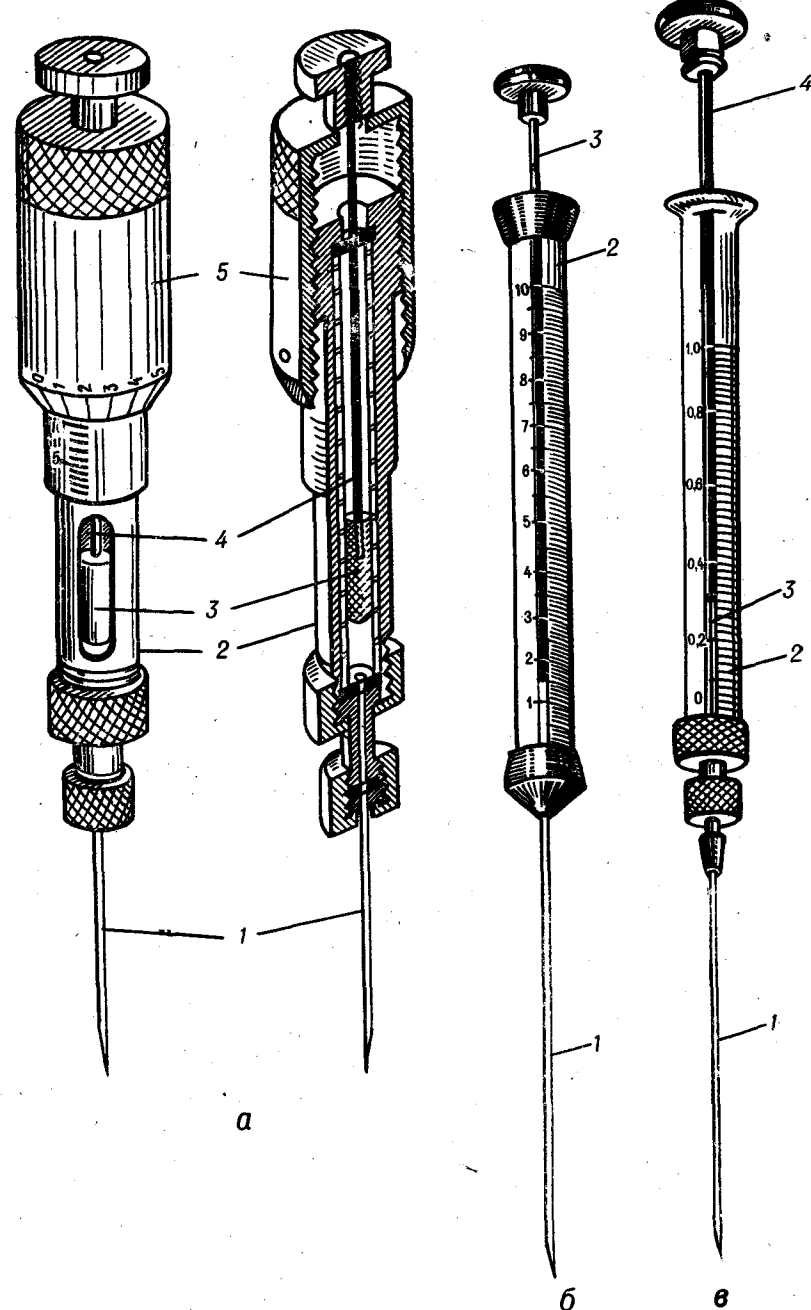


Рис. 13. Микрошприцы:

а — с микрометрическим винтом; б — с дозируемым объемом, заключенным в цилиндре; в — с дозируемым объемом, заключенным в игле.  
1 — игла; 2 — корпус; 3 — поршень; 4 — шток; 5 — микрометрический винт.

При этом одновременно решаются две задачи: уменьшение величины пробы и обеспечение необходимой компактности (эффективности ввода) этой пробы. Нужное отношение деления пробы достигается соответствующим отношением сопротивления хроматографической колонки и сопротивления линии сброса, регулируемого вентилем сброса. Отношение деления рассчитывается как отношение объемных скоростей через колонку и линию сброса (обычно оно выбирается в диапазоне от 1:50 до 1:500).

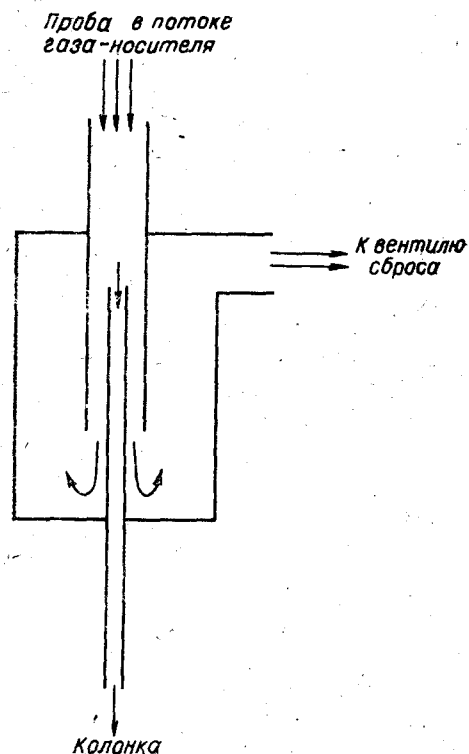


Рис. 14. Схема делителя потока.

Делитель может составлять единое целое с испарителем или включается дополнительно между испарителем и колонкой.

Газовые пробы также могут вводиться через испаритель. При этом могут быть использованы обычные медицинские шприцы, и испаритель не обогревается.

Введение твердых веществ производится чаще всего в виде раствора. При этом растворитель должен не только хорошо растворять твердые компоненты пробы, но и давать пик, не мешающий измерению пиков анализируемых компонентов. Более предпочтительно введение непосредственно твердых проб, так как это позволяет избежать разбавления пробы, связанного с растворением, и исключить пики

растворителя и примесей в нем на хроматограмме. Для введения твердых проб обычно используется механическое устройство для доставки пробы в испаритель или непосредственно в колонку, называемое часто микропипеткой.

Существуют разнообразные конструкции микропипетки, но, как правило, она состоит из двух основных частей (рис. 15): штока и герметизирующего устройства. Микропипетка чаще всего устанавливается непосредственно на испаритель и проба вводится в его канал, где быстро испаряется в потоке газа-носителя. Шток приводится в движение вручную или с помощью магнита

(магнитная пипетка). На конце штока имеется цанговый зажим, при введении твердых проб в нем зажимается ложечка с навеской пробы, а при введении жидкостей — стеклянный капилляр. Герметизирующее устройство исключает утечку газа-носителя, когда шток с цанговым зажимом снят для заполнения ложечки или капилляра пробой (рис. 15, справа). Для введения пробы шток с уплотнительным элементом устанавливается на корпусе пипетки, затем открывается герметизирующее устройство, и проба вво-

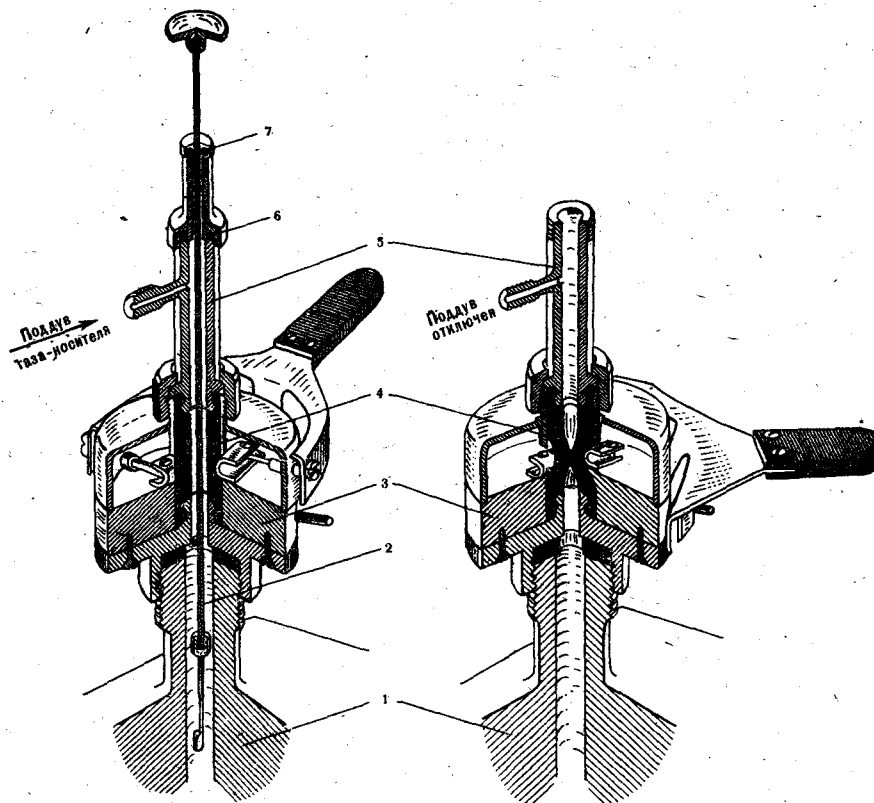


Рис. 15. Устройство для ввода пробы с помощью микропипетки.

1 — испаритель; 2 — шток; 3 — корпус; 4 — уплотнительный элемент; 5 — съемная часть микропипетки; 6 — прокладка; 7 — сальник.

дится в испаритель (рис. 15, слева). Уплотнительные элементы микропипетки обычно изготавливаются из термостойкой силиконовой резины, которая используется и для пробок испарителя.

При введении жидкой пробы из капилляра малого объема (0,1—0,01 мкл) могут быть получены вполне удовлетворительные результаты по воспроизводимости, так как заполнение капилляра всегда одинаково и не зависит от опыта оператора.

Если компоненты пробы разлагаются при контакте с металлами, пробу наносят непосредственно на насадку стеклянной колонки из стеклянного капилляра.

Следует отметить, что дозирование — одна из ответственных операций, осуществляемых вручную, и ошибка при выполнении этой операции составляет, как правило, большую часть погрешности анализа. Успешное выполнение дозирования зависит не только от конструкции дозирующей системы хроматографа, но и от практических навыков оператора.

### 2.3. Хроматографические колонки

Различают три основных типа аналитических колонок — насадочные (набивные), микронасадочные и капиллярные. Ввиду простоты заполнения насадкой и возможности применения детекторов средней чувствительности наибольшее распространение получили *насадочные колонки*. Эти колонки изготавливаются из металлических (нержавеющая сталь, медь) или стеклянных трубок внутренним диаметром от 3 до 10 мм и длиной от 0,5 до 15 м,\* которым придается спиральная, U-образная или зигзагообразная форма (рис. 16). *Микронасадочные колонки* отличаются от набивных только диаметром трубок, равным 0,8—1,0 мм. Длина таких колонок редко превышает 2 м. Форма насадочных колонок (набивных и микронабивных) практически не влияет на эффективность разделения и определяется размерами термостата, однако у прямых и U-образных колонок легче достичь равномерного заполнения насадкой.

Чаще всего хроматографы комплектуются колонками из нержавеющей стали, антикоррозийные свойства которой допускают длительную эксплуатацию без специальной обработки и очистки металла. Медные колонки просто изготовить и придать нужную форму, но перед заполнением насадкой внутренняя поверхность таких колонок требует тщательной очистки от окислов. Для разделения неустойчивых к каталитическому действию металлов соединений или корродирующих веществ следует применять стеклянные колонки. В этом случае контакт с поверхностью металла должен исключаться также и в других элементах газовой схемы хроматографа, с которыми соприкасаются анализируемые вещества (испаритель, детектор).

*Капиллярные колонки* представляют собой трубку из нержавеющей стали, меди или стекла внутренним диаметром 0,3—0,5 мм и длиной от 20 до 200 м, на внутреннюю поверхность которой нанесена тонкая пленка жидкости. Так как эффективность работы капиллярной колонки в значительной мере определяется чистотой и однородностью внутренней поверхности капилляра (отсутствие

\* В последнее время набивные колонки длиной более 3 м применяются редко.

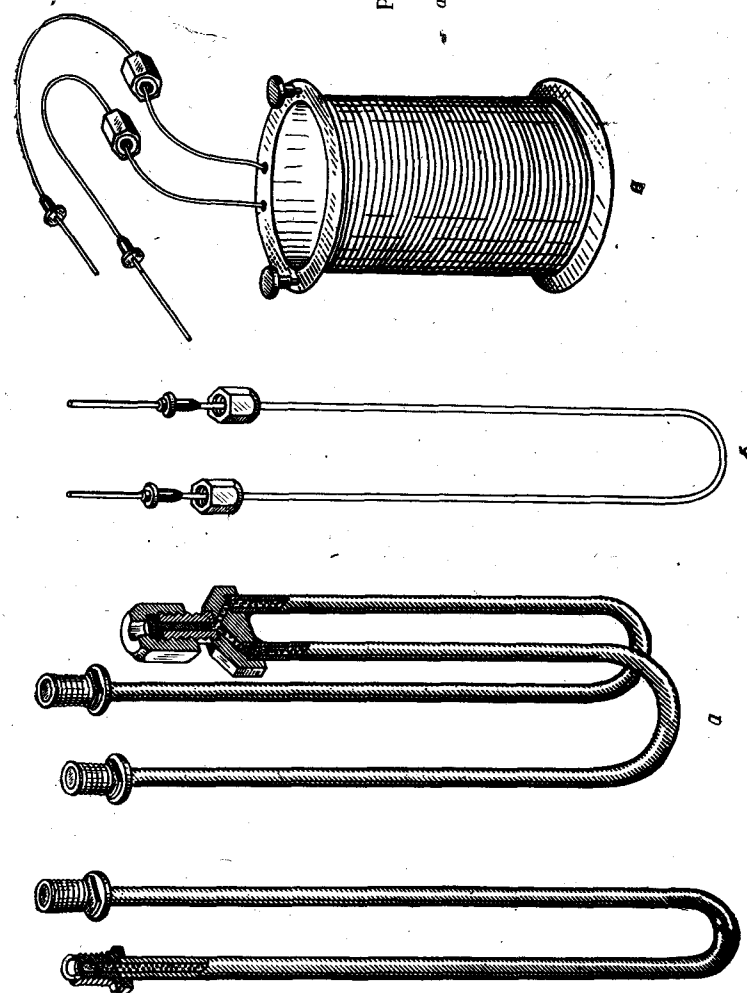


Рис. 16. Хроматографические колонки:  
а — насадочные; б — микронасадочная; в — капиллярная.

пороховатостей и трещин), наиболее предпочтительным материалом для капиллярных колонок является нержавеющая сталь. Работа со стеклянными капиллярными колонками из-за их чрезвычайной хрупкости затруднена.

## 2.4. Детекторы

### 2.4.1. Общие сведения

Хроматографический детектор представляет собой устройство, предназначенное для обнаружения и количественного определения выходящих из колонки в потоке газа-носителя компонентов ана-

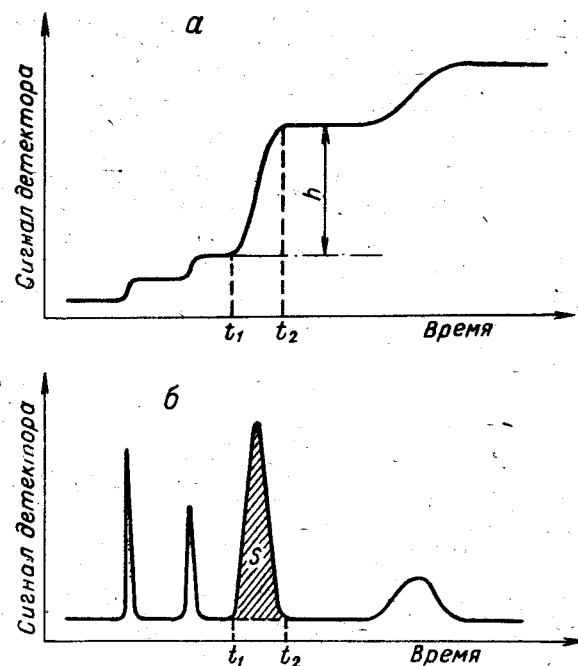


Рис. 17. Интегральная (а) и дифференциальная (б) хроматограммы:

$h$  — высота ступени,  $S$  — площадь пика, пропорциональная количеству компонента, элюированного из колонки за интервал времени  $(t_2 - t_1)$ .

лизируемой смеси. Регистрация вещества осуществляется за счет преобразования в электрический сигнал изменения химических, физических или физико-химических свойств газового потока, выходящего из хроматографической колонки. Детекторы подразделяются на интегральные и дифференциальные.

Интегральный детектор регистрирует изменение во времени суммарного количества выходящих из колонки компонентов, например, их общий объем или количество титрующего раствора, израсходованного на нейтрализацию анализируемых веществ. Хроматограмма (рис. 17, а) представляет собой ряд ступеней, высота  $h$  каждой из которых пропорциональна количеству данного компонента разделенной смеси, прошедшего через детектор за время  $(t_2 - t_1)$ . Из-за низкой чувствительности, большой инерционности и недостаточной универсальности эти детекторы имеют весьма ограниченное применение и в дальнейшем не рассматриваются.

Дифференциальные детекторы измеряют мгновенную концентрацию или массовую скорость вещества в потоке газа-носителя. Хроматограмма, полученная с таким детектором, представляет собой ряд пиков (рис. 17, б), причем количество каждого компонента пропорционально площади  $S$  соответствующего пика.

При детектировании возможны два принципиально различных варианта взаимодействия молекул анализируемого вещества с чувствительным элементом детектора: 1) процесс, разрушающий молекулы при регистрации (делающий повторные взаимодействия невозможными) и 2) процесс, в результате которого не утрачивается возможность повторной (многократной) регистрации тех же молекул. Если заключить некоторое количество вещества в замкнутый (непроточный) объем детекторов с однократной и многократной регистрацией, то сигнал первого детектора быстро уменьшается, так как процесс регистрации уменьшает количество вещества в детекторе. Сигнал второго детектора остается постоянным как угодно долго, поскольку при регистрации вещество не расходуется и каждая молекула может быть зарегистрирована неограниченное число раз (рис. 18).

В детекторе с однократной регистрацией величина сигнала  $E_i$  определяется мгновенным значением количества вещества  $q$ , достигающего чувствительного элемента детектора в момент времени  $t$ , т. е. массовой скоростью  $j$  (потоком) вещества через детектор:

$$E_j = A_j \cdot j; \quad j = \frac{dq}{dt}. \quad (1)$$

Детекторы такого типа принято называть *поточными*.

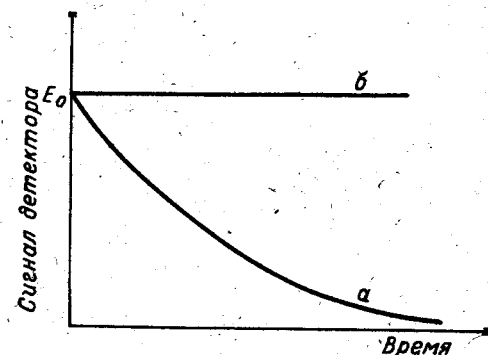


Рис. 18. Зависимость сигнала потоковых (а) и концентрационных (б) детекторов от времени в замкнутом объеме.

В детекторе с многократной регистрацией сигнал  $E_c$  определяется текущей концентрацией вещества  $c$  в объеме  $V$  чувствительного элемента детектора:

$$E_c = A_c \cdot c; \quad c = \frac{dq}{dv}. \quad (2)$$

Такие детекторы называют *концентрационными*.  $A_j$ ,  $A_c$  — коэффициенты, определяющие чувствительность потокового и концентрационного детекторов.

Для упрощения дальнейших выводов будем считать  $A_j$  и  $A_c$  независимыми от величины потока и концентрации, т. е. примем, что детекторы линейны (подробное определение линейности см. ниже).

Если известны коэффициенты чувствительности, сигнал детектора во время выхода пика позволяет рассчитать количество вещества, прошедшее через детектор с момента  $t_1$  начала до момента  $t_2$  конца пика.

Для потокового детектора:

$$E_j = A_j \frac{dq}{dt}; \quad dq = \frac{1}{A_j} E_j dt;$$

$$q = \frac{1}{A_j} \int_{t_1}^{t_2} E_j dt.$$

Для концентрационного детектора:

$$E_c = A_c \frac{dq}{dv}; \quad dq = \frac{1}{A_c} E_c dv.$$

Поскольку поток вещества и его концентрация в детекторе связаны через объемную скорость  $F$  газа-носителя, имеем

$$j = cF; \quad \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dv} \cdot F; \quad dv = F dt;$$

$$dq = \frac{1}{A_c} E_c F dt.$$

Если скорость газа-носителя постоянна

$$q = \frac{F}{A_c} \int_{t_1}^{t_2} E_c dt.$$

Выражение  $\int_{t_1}^{t_2} E dt$  есть площадь кривой  $E=f(t)$ , т. е. площадь соответствующего хроматографического пика, поэтому

$$q = \frac{1}{A_j} S_j; \quad S_j = A_j \cdot q \text{ и } q = \frac{F}{A_c} S_c; \quad S_c = A_c \frac{q}{F}.$$

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что площадь пика потокового детектора не зависит от скорости пропускания анализируемого вещества и определяется только его количеством, а площадь пика концентрационного детектора обратно пропорциональна скорости газа-носителя.

Физический смысл этого состоит в том, что при использовании потокового детектора все количество анализируемого компонента успевает однократно зарегистрироваться вне зависимости от скорости пропускания, тогда как в концентрационном детекторе от скорости зависит количество актов регистрации каждой молекулы и чем больше эта скорость, тем меньшее количество актов регистрации успевают претерпеть молекулы анализируемого вещества при одном и том же количестве молекул.

Следует отметить, что имеющая место зависимость чувствительности детекторов от скорости газа-носителя в соответствии со спецификой механизмов работы различных конкретных детекторов несколько усложняет описанный характер зависимости от скорости газа-носителя, однако в каждом случае характерные черты потоковых и концентрационных детекторов проявляются достаточно четко.

Типичным примером потокового детектора является ионизационно-пламенный детектор (ДИП), в котором происходит сгорание органических соединений. Детектор теплопроводности, в котором процесс отвода тепла от чувствительных элементов не разрушает молекул анализируемых веществ, является типичным концентрационным детектором. При пропускании одной и той же порции вещества через эти детекторы с увеличением скорости газа-носителя площадь пика ДИП лишь незначительно изменяется (это связано с изменением  $A_j$ ), тогда как уменьшение площади пика катарометра происходит пропорционально увеличению скорости газа-носителя при сохранении  $A_c$ . При количественных измерениях по площадям пиков потоковые детекторы более предпочтительны в силу независимости от колебаний давления и расхода.

#### 2.4.2. Характеристики детекторов

Основными характеристиками хроматографических детекторов являются: чувствительность и порог чувствительности, линейность, быстродействие.

В настоящее время для газовой хроматографии создано большое количество детекторов. Достаточно сказать, что в комплект современных универсальных хроматографов для научных исследований входит до 6 различных детектирующих устройств. Комплектация хроматографов столь большим количеством детекторов вызвана тем, что универсальных детекторов, удовлетворяющих в полной мере предъявляемым к ним требованиям, не существует. Поэтому в каждом случае следует выбирать такой детектор, характеристики которого в наибольшей степени соответствуют цели анализа и условиям его проведения.

Одной из важнейших характеристик детектора является *чувствительность*, поскольку она связывает сигнал детектора с измеряемой концентрацией и в значительной мере определяет

аналитические возможности хроматографа в целом. В частности, от чувствительности детектора зависит выбор величины пробы и возможности использования различных типов хроматографических колонок. Так, применение микронабивных и капиллярных колонок возможно лишь с высокочувствительными детектирующими устройствами, а при работе с обычными набивными колонками могут использоваться и детекторы средней чувствительности — катарометр, плотномер. Применение высокочувствительных детекторов весьма желательно, так как позволяет значительно уменьшить величину вводимой пробы, что в большинстве случаев (особенно в газо-адсорбционном варианте) улучшает качество разделения компонентов анализируемой смеси. Однако в газо-жидкостном варианте, в особенности при высоких температурах хроматографических колонок, в некоторых случаях затруднительно применение детектора высокой чувствительности ввиду значительного фона, создаваемого за счет летучести жидкой фазы.

Величины чувствительности детектора могут быть вычислены непосредственно из условий проведения и результатов хроматографического анализа. В соответствии с приведенными выше определениями сигнала концентрационного и потокового детекторов — уравнения (1) и (2) — чувствительность концентрационных детекторов определяется выражением:

$$A_c = \frac{SvF}{qw} \frac{мв}{мг/мл}, \quad (3)$$

где  $v$  — чувствительность самопишущего потенциометра,  $мв/см$ ;  $w$  — скорость протягивания ленты,  $см/сек$ ;  $F$  — скорость газа-носителя,  $мл/сек$ ;  $S$  — площадь пика,  $см^2$ ;  $q$  — количество компонента,  $мг$ .

Чувствительность потоковых детекторов определяется выражением:

$$A_j = \frac{Sv}{wq} \frac{мв}{мг/сек}, \quad (4)$$

где  $v$ ,  $w$ ,  $S$  и  $q$  — те же, что и в уравнении (3).

Весьма важной величиной, характеризующей предельную чувствительность детектора, является минимальная концентрация анализируемого вещества в потоке газа-носителя, которая может быть зарегистрирована. Для характеристики этой величины недостаточно располагать данными о чувствительности  $A$ , необходимо также знать, какое наименьшее значение сигнала детектора можно измерить, учитывая уровень флуктуационных шумов нулевой линии прибора.

Минимальным сигналом  $E_{мин}$ , поддающимся измерению, принято считать сигнал, амплитуда которого вдвое превышает уровень шумов  $\delta$  (рис. 19):

$$E_{мин} = 2\delta.$$

Выражая концентрацию анализируемого вещества, вызывающую этот сигнал, получаем для концентрационного детектора:

$$c_{мин} = \frac{E_{мин}}{A_c} = \frac{2\delta}{A_c} \quad (5)$$

и для потокового детектора:

$$j_{мин} = \frac{E_{мин}}{A_j}, \quad j_{мин} = c_{мин} \cdot F; \quad c_{мин} = \frac{2\delta}{A_j F}. \quad (6)$$

$c_{мин}$  называется *порогом чувствительности* и является весьма важной характеристикой детектора, поскольку она позволяет оценить предельные возможности детектора. Сравнение детекторов удобно производить, сравнивая соответствующие пороги чув-

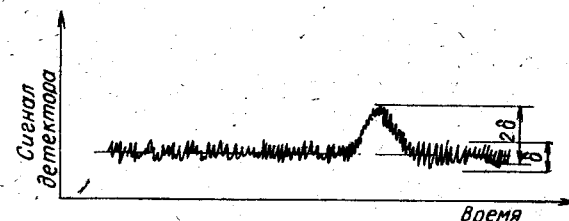


Рис. 19. Наименьшее детектируемое количество вещества:  
 $\delta$  — уровень шума.

ствительности. В соответствии с определением порога чувствительности, как минимальной концентрации, доступной измерению, высокочувствительным детекторам соответствуют малые значения этой величины.

Предельные возможности хроматографа в отношении измерения малых концентраций могут быть расширены двумя независимыми путями: повышением чувствительности детектора и снижением уровня шумов. Причины, вызывающие шумы, разнообразны и в значительной мере специфичны для каждого конкретного детектора, однако общим источником шумов является изменение рабочих условий колонки и детектора при разделении анализируемых веществ.

Следует подчеркнуть, что порог чувствительности детектора соответствует концентрации вещества в газе-носителе, создаваемой в детекторе, а не концентрации анализируемых веществ в пробе при введении в колонку. Учитывая процесс размывания пробы, следует иметь в виду, что практически измеряемая хроматографом минимальная концентрация веществ в пробе по крайней мере в 5—10 раз выше порога чувствительности детектора.



Порог чувствительности выражают в различных единицах, наиболее часто используются следующие: мг/мл, мл/мл, объемн. %, ppm (миллионные доли).

Соотношение между этими единицами можно установить с помощью коэффициентов  $k: ak=b$  (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение единиц концентраций, которые наиболее часто используются для выражения порога чувствительности детектора

| $b \backslash a$ | мг/мл                       | мл/мл            | Объем %                        | ppm                            |
|------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| мг/мл            | 1                           | $\frac{M}{22,4}$ | $\frac{M}{22,4} \cdot 10^{-2}$ | $\frac{M}{22,4} \cdot 10^{-6}$ |
| мл/мл            | $\frac{22,4}{M}$            | 1                | $10^{-2}$                      | $10^{-6}$                      |
| объемн. %        | $\frac{22,4}{M} \cdot 10^2$ | $10^2$           | 1                              | $10^{-4}$                      |
| ppm              | $\frac{22,4}{M} \cdot 10^6$ | $10^6$           | $10^4$                         | 1                              |

Весьма важной характеристикой детектора является *линейность* показаний, от которой в значительной мере зависит точность количественного анализа.

Под линейностью детектирующих устройств понимается пропорциональность между концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя на выходе из колонки и сигналом детектора. Если измерить зависимость «сигнал детектора — концентрация вещества», т. е. снять градуировочную кривую (рис. 20), то участок этой зависимости, характеризующийся прямой линией, определяет линейную область детектора. Отклонение от прямой свидетельствует об отклонении от линейности.

Диапазон линейности представляет собой интервал концентраций от порога чувствительности до концентрации, при которой наблюдается заметное (3—5%) отклонение от пропорциональности, и определяется отношением максимальной концентрации к порогу чувствительности. В пределах диапазона линейности\* чувствительность детектора не зависит от концентрации.

При проведении количественного анализа условия хроматографирования следует выбирать такими, чтобы сигнал детектора не выходил за пределы диапазона линейности. В противном случае точность анализа снижается. Сказанное можно проиллюстрировать следующим образом.

\* В литературе диапазон линейности иногда заменяется термином «линейный динамический диапазон».

Для любого детектора чувствительность к анализируемому соединению определяется как угловой коэффициент,  $A = \operatorname{tg} \varphi$  (рис. 20). На линейном участке кривой он одинаков для любой точки. За пределами линейной части кривой в зависимости от концентрации вещества в потоке газа-носителя  $A$  принимает различные значения, так как представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой, т. е. для нелинейного участка кривой  $A = f(c)$ , а это означает, что величина площади пика будет изменяться непропорционально количеству вещества.

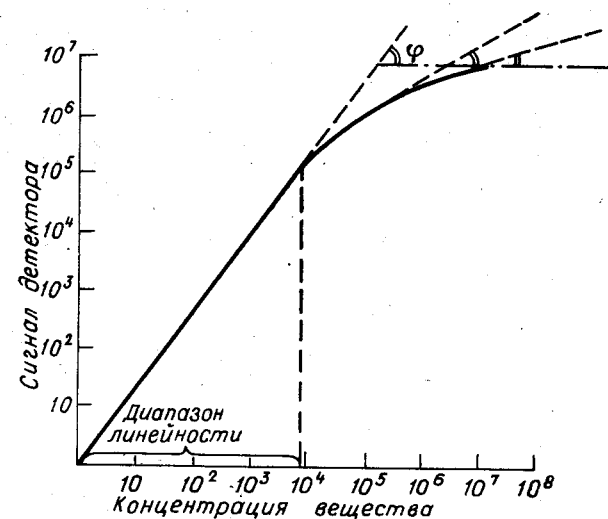


Рис. 20. Зависимость сигнала детектора от концентрации анализируемого вещества.

Количественный анализ в условиях нелинейной работы детектора требует более детальной калибровки в диапазоне рабочих концентраций анализируемых веществ. Такая калибровка связана со значительными экспериментальными трудностями — точной дозировкой величины пробы и тщательным воспроизведением условий хроматографического анализа.

*Быстродействие* (или инерционность) характеризуют способность детектора реагировать на быстрое изменение концентрации вещества в потоке газа-носителя, проходящего через детектор. Количественно быстродействие обычно оценивают по величине постоянной времени, характеризующей время реакции детектора на изменение концентрации (время отработки сигнала). Чем меньше постоянная времени, тем быстрее реагирует детектор (малая инерционность) и тем меньше искажения появляются при записи хроматограммы.

Если в детекторе (рис. 21, а) в момент времени  $t_0$  скачкообразно изменить (например, увеличить) концентрацию, его сигнал должен соответственно измениться от начального значения  $E_0$  до значения  $E_1$  соответствующего новой концентрации. Как правило, это изменение сигнала происходит не мгновенно, а с некоторым запаздыванием в соответствии с законом

$$E = E_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),$$

где  $E$  — текущий сигнал детектора;  $t$  — время с момента изменения концентрации;  $\tau$  — постоянная времени.

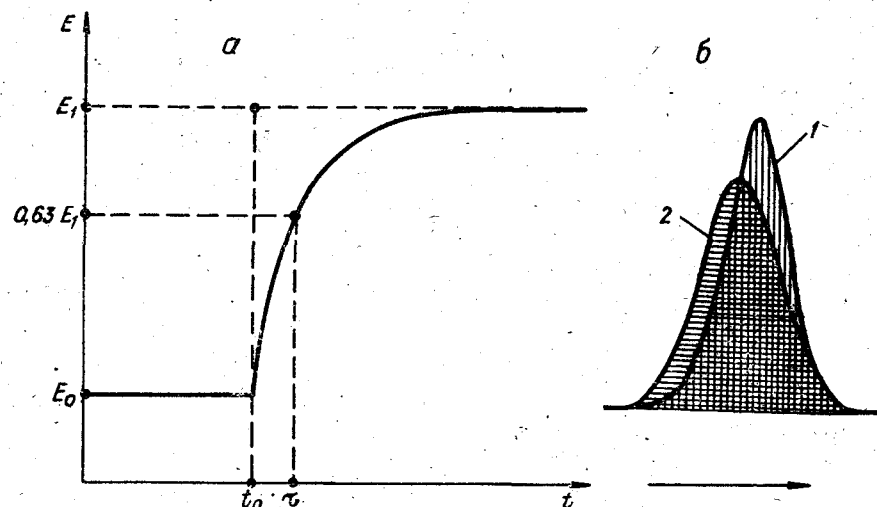


Рис. 21. Определение постоянной времени (а) и характер искажения формы пика (б):

1 — сигнал детектора при идеальном быстродействии; 2 — искаженный сигнал детектора.

За время  $t$ , равное  $\tau$ , сигнал достигает значения

$$E_{\tau} = E_0 (1 - e^{-1}) = 0,63E_0.$$

Таким образом, постоянная времени соответствует времени достижения 63% полностью установившегося значения сигнала.

Естественно, искажения сигнала детектора из-за его ограниченного быстродействия (инерционности) проявляются сильнее при записи узких и высоких пиков (быстрое изменение концентрации в детекторе) и практически отсутствуют при регистрации широких пиков. Характер искажений показан на рис. 21, б. Постоянная времени должна быть мала по сравнению с длительностью пика.

Как видно из табл. 2, в которой приведены величины искажения высот  $h$  и площадей  $S$  пиков в зависимости от соотношения постоянной времени и длительности для пиков гауссовой формы, наибольшие искажения претерпевают высоты пиков, в то время как изменения площадей пиков в тех же условиях значительно меньше за счет компенсирующего влияния расширения пиков (искажение длительности пиков).

Таблица 2

Зависимость искажения высоты и площади пиков от соотношения постоянной времени детектора\* и длительности пиков (для пиков гауссовой формы)

| $\frac{\tau}{\Delta t}$ | $\frac{\Delta h}{h_{\text{ист}}} \cdot 100\%$ | $\frac{\Delta S}{S_{\text{ист}}} \cdot 100\%$ | $\frac{\tau}{\Delta t}$ | $\frac{\Delta h}{h_{\text{ист}}} \cdot 100\%$ | $\frac{\Delta S}{S_{\text{ист}}} \cdot 100\%$ |
|-------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0                       | 0                                             | 0                                             | 0,255                   | 11,4                                          | 1,0                                           |
| 0,085                   | 1,5                                           | 0                                             | 0,340                   | 16,7                                          | 3                                             |
| 0,170                   | 6,1                                           | 0,5                                           | 0,425                   | 21,8                                          | 5                                             |

\* Приведенные сведения относятся к детектору теплопроводности.

Инерционность детектора является следствием ограниченной скорости физических или физико-химических процессов, определяющих механизм детектирования. Так, например, относительно большая инерционность детектора теплопроводности определяется скоростью процесса теплопередачи, которая значительно меньше скорости образования и сбора зарядов в ионизационных детекторах. Ионизационные же детекторы практически мгновенно реагируют на изменение состава газа.

Существенное влияние на четкость регистрации детектором результатов разделения оказывает также величина эффективного объема чувствительного элемента детектора. Последний должен быть возможно меньшим по сравнению с объемом газа, в котором распределен анализируемый компонент, выходящий из аналитической колонки, так как при относительно большом объеме чувствительного элемента в нем может происходить дополнительное размывание или даже смешение полос разделенных компонентов. Особенно жесткие требования в этом отношении должны выполняться при работе с капиллярными и микронасадочными колонками в силу весьма малых объемов анализируемых проб. Поэтому, в частности, с капиллярными колонками используется исключительно лишь ионизационно-пламенный детектор, имеющий исчезающе малый эффективный объем.

Иногда постоянную времени детектора (а чаще — системы регистрации в целом) искусственно увеличивают для исключения

записи короткопериодных выбросов или флуктуаций нулевой линии, если длительность пиков достаточно велика и они могут быть записаны без искажений при большой постоянной времени.

### 2.4.3. Детектор теплопроводности.

Работа детектора теплопроводности (катарометра) основана на изменении температуры нагретых нитей (чувствительных элементов) в зависимости от теплопроводности окружающего газа, которая, в свою очередь, определяется его составом.

Нагретые электрическим током нити катарометра главным образом отдают тепло за счет принудительной конвекции и теплопередачи к газовому потоку. Теплопередача принудительной конвекцией является нежелательной, так как зависит в большой степени от скорости газового потока, а не от его теплопроводности. Наиболее желаемым видом теплопотерь является теплопередача к газовому потоку. Этот вид теплообмена можно увеличить за счет применения газа-носителя с наивысшей теплопроводностью.

Детектор теплопроводности измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя в смеси газа-носителя с веществом, выходящим из хроматографической колонки. Поэтому наибольшая чувствительность может быть получена в том случае, когда теплопроводность анализируемого вещества возможно больше отличается от теплопроводности газа-носителя. Большинство органических веществ имеют низкую теплопроводность (табл. 3) и для их анализа целесообразно использовать газы-носители с возможно более высокой теплопроводностью. Такими газами являются водород и гелий, но на практике водород, ввиду его взрывоопасности применяется значительно реже гелия. Так как гелий является довольно дефицитным и дорогим газом, а работа с водородом небезопасна, в некоторых случаях в качестве газ-носителей могут использоваться азот, аргон, углекислый газ или воздух. Однако характеристики детектора теплопроводности (чувствительность, линейность) при работе с этими газами значительно ухудшаются. Кроме того, при анализе веществ с большей теплопроводностью, чем у газа-носителя, появляются отрицательные пики.

Катарометр представляет собой массивный металлический блок, в цилиндрические отверстия (камеры) которого помещены чувствительные элементы — металлические спирали из тончайшей проволоки, закрепленные в кронштейне. Камеры детектора через входной и выходной каналы продуваются газом-носителем.

Ячейка катарометра состоит из чувствительного элемента, помещенного в камеру блока детектора. Ячейки бывают проточными, диффузионными и полудиффузионными (рис. 22). В проточной ячейке газовый поток омывает чувствительные элементы, в диффузионной — газовая смесь поступает к чувствительным

Таблица 3

Теплопроводность газов-носителей и некоторых органических веществ, (кал/см·сек·град),  $\chi \cdot 10^5$

| Соединение                    | Теплопроводность<br>при 100° С | Теплопроводность<br>в процентном<br>отношении к гелию |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Газы-носители                 |                                |                                                       |
| Азот . . . . .                | 7,5                            | 18,0                                                  |
| Аргон . . . . .               | 5,2                            | 12,5                                                  |
| Водород . . . . .             | 53,4                           | 128,0                                                 |
| Гелий . . . . .               | 41,6                           | 100,0                                                 |
| Углекислый<br>газ . . . . .   | 5,3                            | 12,7                                                  |
| Хроматографируемые вещества   |                                |                                                       |
| Этан . . . . .                | 7,3                            | 17,5                                                  |
| n-Бутан . . . . .             | 5,6                            | 13,5                                                  |
| Изобутан . . . . .            | 5,8                            | 14,0                                                  |
| n-Нонан . . . . .             | 4,5                            | 10,8                                                  |
| Циклогексан . . . . .         | 4,2                            | 10,1                                                  |
| Бензол . . . . .              | 4,1                            | 9,9                                                   |
| Ацетон . . . . .              | 4,0                            | 9,6                                                   |
| Этанол . . . . .              | 5,3                            | 12,7                                                  |
| Хлороформ . . . . .           | 2,5                            | 6,0                                                   |
| Иодистый ме-<br>тил . . . . . | 1,9                            | 4,6                                                   |
| Этилацетат . . . . .          | 4,1                            | 9,9                                                   |

элементам за счет диффузии через специальный канал. Полудиффузионная ячейка является промежуточной между проточной и диффузионной. Катарометр с диффузионной ячейкой обладает малой чувствительностью к изменениям скорости потока газа, но уступает детектору с проточными ячейками по чувствительности и быстрдействию. В современных универсальных аналитических хроматографах в основном применяются катарометры с полудиффузионными ячейками. Диффузионные катарометры используются в препаративных хроматографах.

Чувствительные элементы чаще всего изготавливаются в виде спиральных нитей диаметром 0,025—0,125 мм из материала с высоким температурным коэффициентом сопротивления (вольфрам, платина). Нити нагреваются постоянным током до температуры,

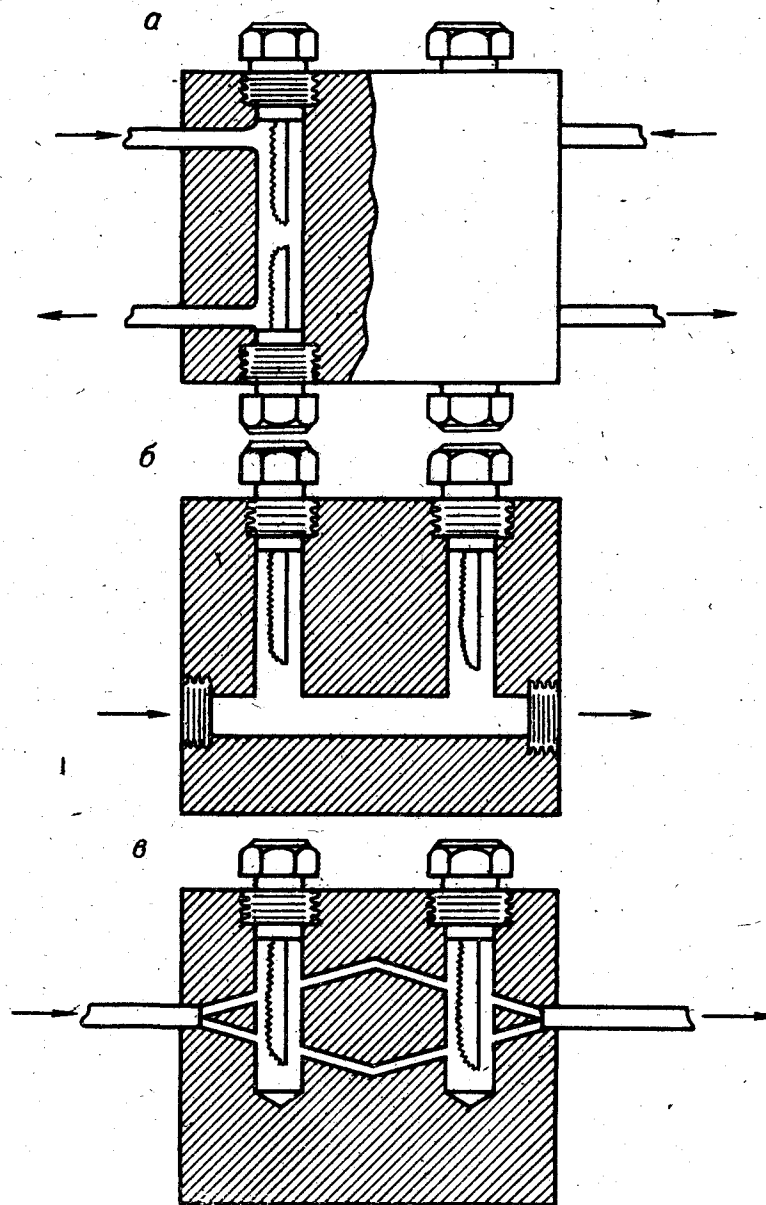


Рис. 22. Типы ячеек детектора теплопроводности:  
 а — проточные; б — диффузионные; в — полудиффузионные.  
 Стрелками показано направление потока газа-носителя.

превышающей температуру блока. Например, при использовании гелия в качестве газа-носителя и силе тока 200 *ма* температура нитей сопротивлением 50 *ом* примерно на 100 *град* выше температуры блока детектора.

Чувствительными элементами могут служить также термисторы, изготавливающиеся из окислов марганца, никеля или кобальта в виде остеклованной бусинки диаметром 0,4 *мм*. Температурный коэффициент сопротивления термисторов примерно в 10 раз выше температурного коэффициента сопротивления платиновых или вольфрамовых нитей накала. При комнатной температуре термисторы значительно чувствительнее проволочных сопротивлений, но при повышении температуры их чувствительность заметно понижается (при нагревании на 30 *град* — в 2 раза), поэтому при температуре выше 100°С рекомендуется использовать катарометры с металлическими нитями накала.

Для получения дифференциального сигнала через одну камеру катарометра (измерительную) проходит газ, выходящий из хроматографической колонки, через другую (сравнительную) — чистый газ-носитель. Нагретые чувствительные элементы в сравнительной и измерительной камерах обдуваются потоком газа-носителя и их сопротивление приобретает определенное значение. При прохождении через детектор бинарной смеси, состоящей из газа-носителя и определяемого компонента с отличающейся от чистого газа-носителя теплопроводностью, в измерительной ячейке нарушается теплообмен. При изменении условий теплообмена изменяется температура чувствительного элемента и, как следствие, его сопротивление. Различие сопротивлений чувствительных элементов является функцией мгновенной концентрации компонента в газовом потоке и измеряется с помощью моста Уитстона (рис. 23).

Когда температура и, следовательно, сопротивление чувствительных элементов  $R_1$  и  $R_2$  одинаковые, мост сбалансирован и на регистрирующий прибор подается нулевой сигнал (рис. 23, а). При прохождении через измерительную ячейку определяемого компонента сопротивление чувствительного элемента  $R_2$  изменяется, а величина сопротивления  $R_1$  остается первоначальной. Схема моста при этом выходит из равновесия и между точками А и В возникает разность потенциалов, которая преобразуется в сигнал, непрерывно регистрируемый автоматическим потенциометром.

Большинство современных хроматографов комплектуется четырехплечевым катарометром, который отличается от описанного выше двухплечевого тем, что в сравнительную и измерительную линии введены по два чувствительных элемента (рис. 23, б). Такое устройство повышает чувствительность и стабильность показаний детектора. При выборе рабочих условий детектора для достижения возможно большей чувствительности необходимо повышать силу тока моста, понижать температуру блока

детектора и выбирать газ-носитель с наивысшей теплопроводностью. Увеличение тока моста существенно повышает чувствительность детектора, так как при этом возрастает температура

чувствительных элементов и их сопротивление. Предельно допустимым током моста считается такой, который при выбранных условиях работы детектора (природа газа-носителя, температура блока детектора) нагревает чувствительные элементы до температуры 600—700°С. Поэтому с повышением молекулярного веса газа-носителя (понижением теплопроводности) и температуры блока детектора величина предельно допустимого тока становится меньше.

#### 2.4.4. Детектор плотности

Детектор плотности (плотномер) измеряет различие плотностей газа-носителя и компонентов анализируемой смеси. Первоначальная конструкция этого детектора (так называемые «газо-

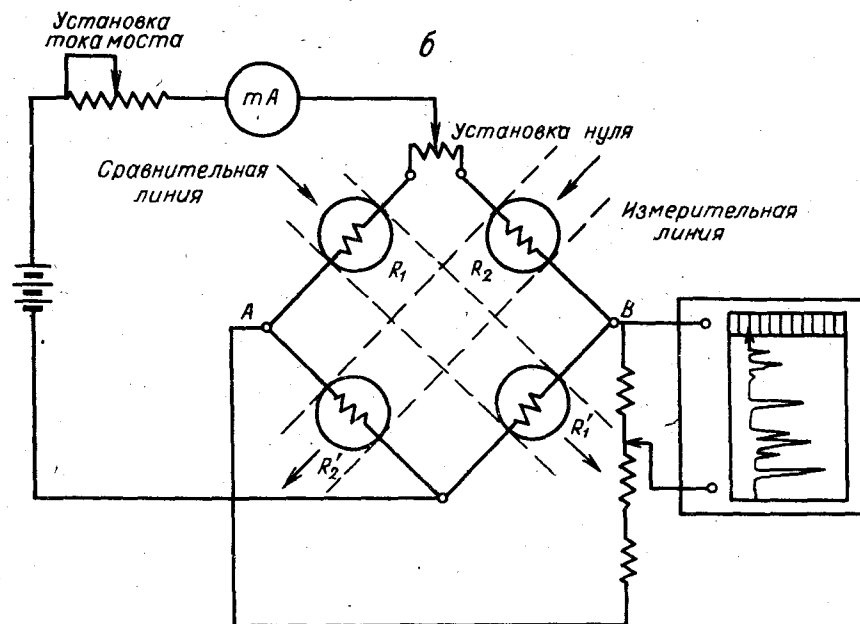
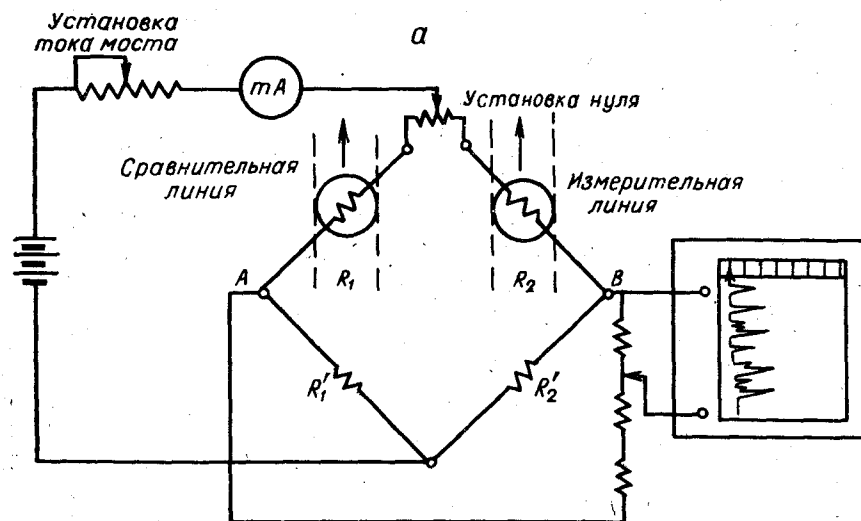


Рис. 23. Схема включения двух- (а) и четырехплечевого (б) катарометров в измерительный мост.

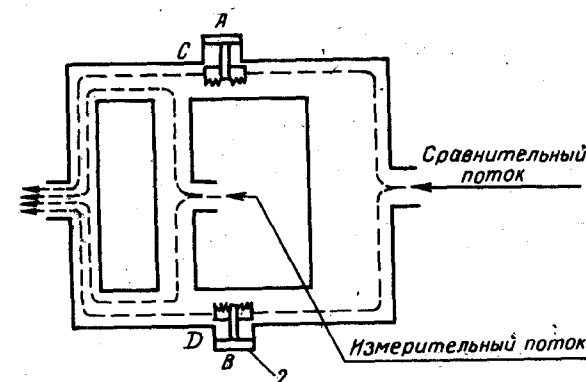


Рис. 24. Схема детектора плотности.

вые весы») была очень сложна и широкого распространения не получила. Несколько позднее была разработана более простая конструкция детектора плотности. Схема, иллюстрирующая принцип действия этого детектора, показана на рис. 24.

Для работы плотномера используются два независимых потока газа — сравнительный и измерительный. Сравнительный поток входит в детектор и разделяется на две части. Измерительный газ, поступающий из хроматографической колонки и содержащий компоненты анализируемой смеси, также разделяется на две части, каждая из которых смешивается со сравнительным потоком в точках C и D. Объединенные потоки газа имеют один общий выход. Чувствительные элементы A и B (аналогичные элементам катарометра) установлены в потоке сравнительного газа и включены в мост Уитстона.

Если измерительный газ имеет ту же плотность, что и сравнительный, то потоки в каналах AC и BD находятся в равновесии и сигнал отсутствует. Если в потоке измерительного газа

присутствует анализируемое вещество с плотностью большей плотности газа-носителя, то измерительный поток, идущий вниз, увеличивает давление в точке  $D$ , что приводит к уменьшению скорости газа в канале  $BD$ , при этом в канале  $AC$  скорость возрастает. Аналогично, вещество с плотностью меньшей, чем плотность газа-носителя обогащает измерительный поток, идущий вверх, в результате чего скорость сравнительного газа в канале  $AC$  уменьшается, а в канале  $BD$  увеличивается.

Такое изменение скоростей потоков сравнительного газа вызывает изменение температуры нагретых электрическим током чувствительных элементов, что приводит к изменению их сопротивления и разбалансу моста. Таким образом, изменение скорости потоков сравнительного газа в канале  $AC$  и  $BD$ , а следовательно, и сигнал детектора, является мерой разности плотностей измерительного и сравнительного потоков.

Если обозначить плотности газа-носителя и аллюата вещества соответственно через  $d_1$  и  $d_x$ , а молекулярные массы газа-носителя и исследуемого вещества  $M_1$  и  $M_x$ , то

$$d_1 = \frac{M_1 P}{RT}; \quad d_x = \frac{(n_1 M_1 + n_x M_x) P}{RT},$$

где  $P$  — давление в системе;  $n_1$  и  $n_x$  — мольные доли.

Изменение плотности измерительного газа за счет содержания в нем анализируемого компонента будет:

$$\Delta d_{x-1} = d_x - d_1 = \frac{n_x (M_x - M_1) P}{RT}. \quad (7)$$

Массовое количество исследуемого вещества  $q_x$  может быть выражено через объем  $V$  аллюата:

$$q_x = \int_0^{\infty} \frac{n_x M_x P}{RT} dv.$$

и в соответствии с (7), подставляя значение  $n_x$ ,

$$q_x = \frac{M_x}{M_x - M_1} \int_0^{\infty} \Delta d_{x-1} dv.$$

Если сигнал разбаланса моста  $\Delta I$  пропорционален  $\Delta d_{x-1}$ , т. е.

$$\int_0^{\infty} \Delta d_{x-1} dv = K \int_0^{\infty} \Delta I dv,$$

то

$$q_x = K \frac{M_x}{M_x - M_1} S_x, \quad (8)$$

где  $S_x$  — площадь пика;  $K$  — константа прибора.

\* Такая пропорциональность соблюдается лишь при малых изменениях плотности аллюата, т. е. для концентрации исследуемого вещества в потоке газа-носителя, достигаемой при введении не более нескольких микролитров пробы в хроматографическую колонку.

Чувствительность плотномера зависит от разности плотностей (а следовательно, и молекулярных масс) анализируемого вещества и газа-носителя, так как чем большее изменение плотности измерительного потока вызывает одно и то же массовое количество образца, тем больше сигнал детектора (рис. 25). Поэтому вещества с большими значениями разности  $(M_x - M_1)$  могут быть определены в меньших количествах, чем вещества,  $M_x$  которых имеет близкие значения с  $M_1$ .

Чувствительность детектора плотности в значительной степени определяется также природой газа-носителя и соотношением скоростей измерительного и сравнительного потоков. Так как сигнал плотномера пропорционален изменению скорости газа, омывающего чувствительные элементы, наибольшая чувствительность у этого детектора (в отличие от катарометра) достигается при использовании возможно более тяжелого газа с малым отношением теплопроводности к теплоемкости. Для каждого газа существуют оптимальные скорости сравнительного потока, при которых сигнал детектора максимальный (рис. 26).

Детектор плотности отличается от других хроматографических детекторов тем, что его сигнал зависит не только от массы вещества, но и от его молекулярной массы. Поэтому плотномер открывает дополнительные возможности исследования смесей: определения молекулярных масс компонентов неизвестной природы и количественный анализ без предварительной калибровки по эталонам. Кроме того, плотномер может быть использован для определения относительной чувствительности других детекторов к компонентам анализируемой смеси. К преимуществам детектора плотности следует отнести также возможность определения агрессивных и каталитически неустойчивых веществ, поскольку анализируемые вещества не соприкасаются с чувствительными

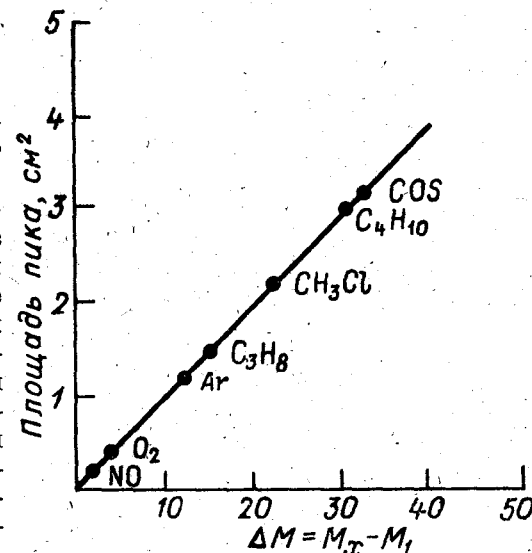


Рис. 25. Зависимость чувствительности детектора плотности от разности молекулярных масс анализируемого вещества  $M_x$  и газа-носителя (азота)  $M_1$ .

элементами детектора. Подробное описание возможности использования плотномера для количественных определений приведено в работе 8 (см. стр. 253).

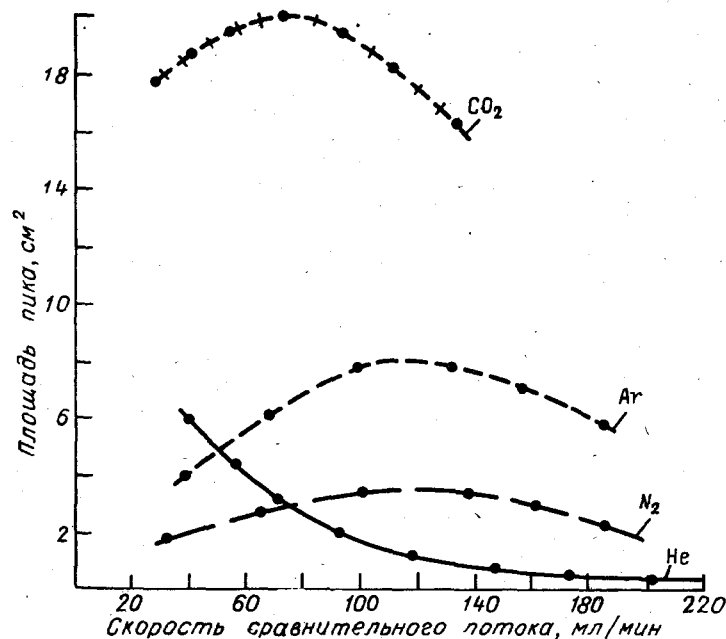


Рис. 26. Зависимость чувствительности детектора плотности от скорости сравнительного потока.

Скорость измерительного потока — 40 мл/мин. Анализируемый газ — кислород, доза — 1,09 мл.

#### 2.4.5. Принципы ионизационных методов детектирования

Ионизационные методы детектирования обеспечивают наибольшую чувствительность и широко применяются для определения малых количеств анализируемых веществ. В основе этих методов лежит зависимость электропроводности ионизированной газовой среды от ее состава. Сигналом ионизационных детекторов является изменение ионного тока,\* вызванное введением в детектор анализируемого вещества.

Ионный ток возникает в детекторе под действием какого-либо источника ионизации (радиоактивного изотопа, пламени, разряда, фотоионизации, электронной и ионной эмиссии) и электрического

\* Ионным током условно назван электрический ток, создаваемый между электродами детектора всеми заряженными частицами в газе (ионами и электронами).

поля (разности потенциалов) между электродами детектора. В любой момент времени в детекторе имеет место равновесие, характеризующееся тем, что скорость образования заряженных частиц (ионов, электронов) равна сумме скоростей рекомбинации и сбора заряженных частиц на электродах детектора. Скорость сбора определяет ток детектора. В ионизационных детекторах создаются такие условия, при которых либо плотность (концентрация) заряженных частиц, либо скорость переноса их в электрическом поле зависит от состава газа.

Зависимость силы тока  $i$  в газовой среде от напряжения между электродами  $U$ , так называемая вольт-амперная характеристика, в общем случае состоит из трех различных участков (рис. 27), каждый из которых может использоваться для различных способов детектирования.

На первом участке (слабое поле) имеет место неполный сбор заряженных частиц и значительная часть их успевает рекомбинировать. При постоянной скорости образования и рекомбинации заряженных частиц в детекторе, работающем на этом участке характеристики, и постоянном напряжении на электродах, ток детектора определяется скоростью переноса заряженных частиц в направлении поля. Скорость зарядов в направлении поля характеризуется так называемой подвижностью, которая численно равна скорости, приобретаемой зарядом в поле напряженностью 1 в/см. Подвижность пропорциональна величине заряда и обратно пропорциональна массе частиц.

Если введение анализируемого вещества вызывает увеличение рекомбинаций или существенное уменьшение подвижности, ток детектора падает, и это уменьшение тока регистрируется на хроматограмме как пик данного вещества. На этом принципе основана работа детектора электронного захвата. Ионизация газа-носителя в этом детекторе приводит к образованию положительных ионов и электронов малой энергии (медленных электронов). Почти весь ток, возникающий в детекторе, переносится электронами, так как их подвижность благодаря малой массе примерно на 3 порядка выше подвижности ионов.

При введении в детектор молекул анализируемых веществ, обладающих большим сродством к электрону (веществ, содержащих атомы галогенов, азота, кислорода и др.), медленные

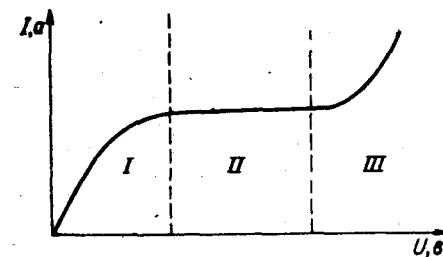


Рис. 27. Вольт-амперная характеристика ионизационных детекторов:

I — участок неполного сбора заряженных частиц; II — участок насыщения; III — участок вторичной ионизации.

электроны захватываются ими с образованием соответствующих отрицательных ионов. При этом подвижность захваченных электронов резко падает, и вместе с тем уменьшается плотность заряженных частиц за счет рекомбинации ионов, которая протекает значительно быстрее, чем электрон-ионные рекомбинации. Эти эффекты вызывают уменьшение тока детектора, пропорциональное (в линейной области) количеству анализируемого компонента (рис. 28, а).

Подобный процесс может быть реализован только при сравнительно малой напряженности поля детектора, когда энергия электронов не велика и электроны доступны для захвата, а значительная часть ионов успевает рекомбинировать, не достигнув электродов (режим неполного сбора зарядов). Фоновый ток детектора должен быть относительно высоким, чтобы его уменьшение (сигнал детектора) было достаточно большим и находилось в диапазоне токов, доступных для измерения электрометром. Поэтому наличие примесей в газе-носителе, обладающих сродством к электрону и снижающих фоновый ток детектора, нежелательно. Зависимость сигнала от напряжения диктует необходимость стабильного электрического питания детекторов, работающих на I участке вольт-амперной характеристики.

За участком неполного сбора следует участок насыщения (II), для которого характерно отсутствие рекомбинаций и полный сбор всех образовавшихся зарядов. В этом случае ионный ток определяется только скоростью образования зарядов. Сигналом детекторов, работающих на II участке, является увеличение тока, вызванное значительным возрастанием скорости образования заряженных частиц вследствие ионизации анализируемых компонентов, поступающих в детектор. При этом ионизация чистого газа-носителя, как правило, должна отсутствовать и уровень фонового тока может быть весьма малым.

Типичным примером такого детектора является *ионизационно-пламенный детектор* (а также его вариант — *термоионный детектор*), в котором водородное пламя служит источником ионизации органических соединений, при этом ток насыщения возрастает пропорционально количеству вещества, поступающего в детектор (рис. 28, б).

Детекторы, работающие в области насыщения, наиболее удобны, поскольку их сигнал не зависит от напряжения в широком диапазоне второго участка характеристики, а также не зависит от подвижности и рекомбинации заряженных частиц. Кроме того, при малом уровне фонового тока легче добиться его достаточной стабильности, что позволяет работать в области измерения весьма малых сигналов, т. е. измерять очень малые количества веществ.

На третьем участке вольт-амперной характеристики при высокой напряженности поля имеет место увеличение тока насыщения за счет размножения зарядов (вторичной ионизации) при введении в детектор анализируемых веществ. В этой области работают

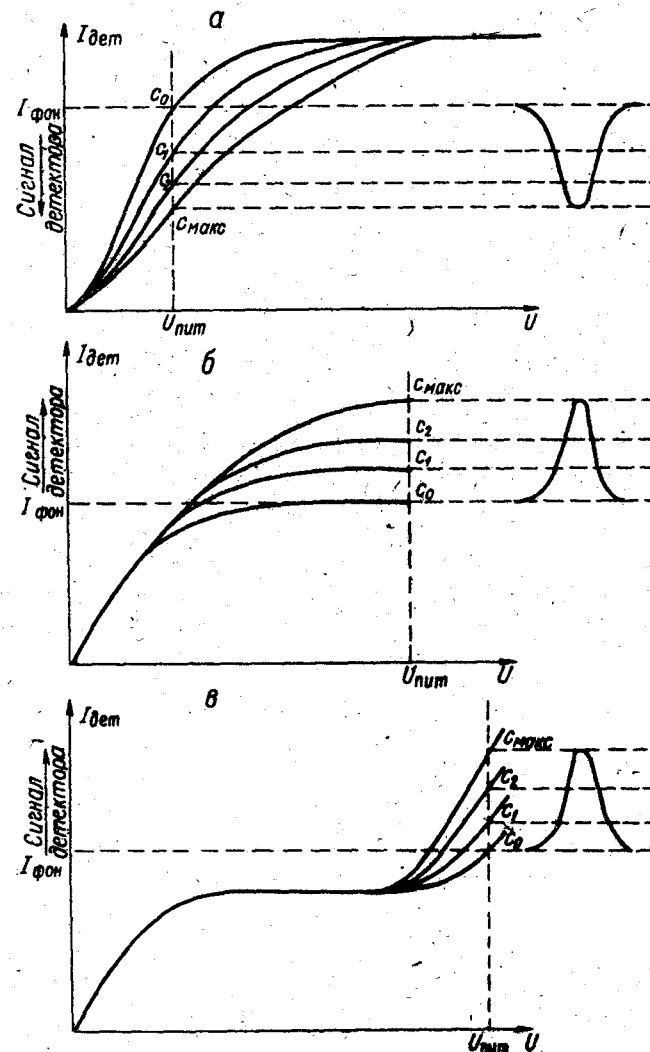


Рис. 28. Зависимость сигнала ионизационных детекторов на первом (а), втором (б) и третьем (в) участках вольт-амперной характеристики от концентрации вещества.

В правой части рисунка показан характер изменения сигнала детектора (пик) при изменении концентрации анализируемого вещества в газе-носителе от  $C_0$  до  $C_{\text{макс}}$  при фиксированном напряжении питания детектора.



аргоновый и гелиевый ионизационные детекторы. Здесь так же, как и на первом участке вольт-амперной характеристики, при ионизации газа-носителя обеспечивается постоянная скорость образования зарядов:  $A \rightarrow A^+ + e$ . Освободившиеся электроны малых энергий разгоняются сильным полем и при соударениях с атомами газа-носителя сообщают им энергию, переводящую их в возбужденное (метастабильное) состояние:  $A + e \rightarrow A^* + e$ .

Полный сбор электронов и ионов, возникающих в результате первичной ионизации газа-носителя, создает фоновый ток детектора. Вероятность перехода возбужденных атомов аргона или гелия в первоначальное энергетическое состояние значительно увеличивается при введении в детектор веществ, имеющих близкие или меньшие потенциалы ионизации (энергию отрыва электрона), чем энергия возбужденного состояния:  $A^* + M \rightarrow A + M^+ + e$ . Образовавшиеся в результате вторичной ионизации заряды создают дополнительный ток, являющийся сигналом детектора на введенное количество вещества (рис. 28, в).

Чтобы детектор, работающий на этом принципе был универсальным, необходимо применение газов-носителей с высокими значениями энергии метастабильного состояния. Такому условию отвечают, в частности, гелий и аргон, энергии метастабильных состояний которых довольно высоки (19,6 и 11,6 эв) и превышают потенциалы ионизации большинства веществ. Однако для поддержания достаточной концентрации метастабильных атомов газы-носители должны иметь высокую чистоту. По этой причине, а также из-за сравнительно малого диапазона линейности, неустойчивости работы и необходимости стабильного высоковольтного питания эти детекторы (особенно гелиевый) не получили широкого практического применения.

Наиболее часто в практике газовой хроматографии используется ионизационно-пламенный детектор; в последнее время получают распространение детектор захвата электронов и термоионный (фосфорный) детектор.

#### 2.4.6. Ионизационно-пламенный детектор

К преимуществам ионизационно-пламенного детектора (ДИП), по сравнению с другими ионизационными детекторами, относятся: высокая чувствительность к органическим соединениям, широкий линейный диапазон, сравнительно малая зависимость рабочих параметров от конструкции и внешних условий, безинерционность и отсутствие жестких требований к стабильности электрического питания.

Детектор представляет собой камеру (рис. 29), в которой поддерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации. В камеру вводятся необходимые для поддержания пламени водород и воздух: водород подается в детектор в смеси с газом-носителем через канал горелки, а воздух — через другой канал

и распределяется равномерно диффузором. Горелка является одним из электродов, она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения.\* Второй электрод, называемый часто коллектором, расположен над горелкой. Во внешнюю цепь электрода детектора включен электрометр, измеряющий ток между электродами детектора.

Поскольку в пламени чистого водорода количество ионов мало, сопротивление межэлектродного газового промежутка очень велико ( $10^{14}$ — $10^{13}$  ом), и ток детектора весьма мал ( $10^{-12}$ — $10^{-11}$  а). Этот ток, возникающий за счет ионизации примесей,

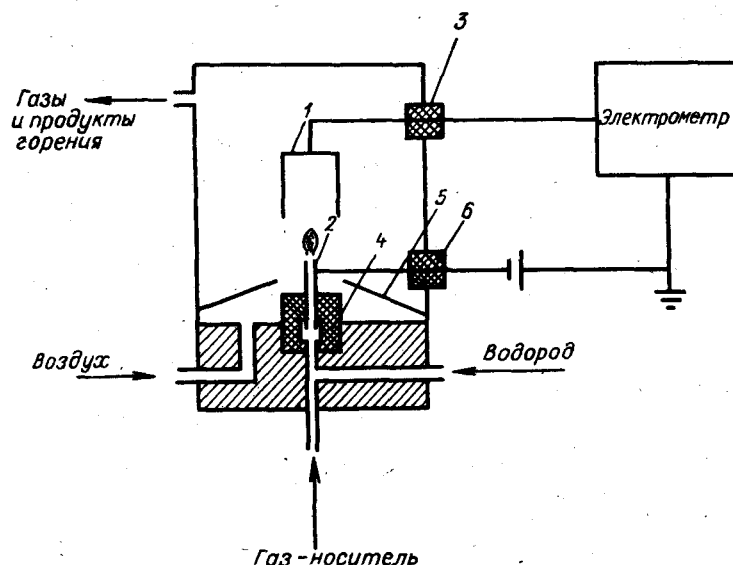


Рис 29. Схема ионизационно-пламенного детектора:

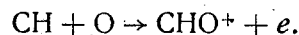
1 — электрод-коллектор; 2 — горелка; 3 — изолятор электрода-коллектора; 4 — изолятор горелки; 5 — диффузор; 6 — изолятор питания.

содержащихся в газе-носителе, водороде и воздухе, является постоянным фоновым током детектора. При внесении с газом-носителем из колонки анализируемых органических веществ количество ионов в пламени резко увеличивается, сопротивление пламени падает, и во внешней цепи детектора регистрируется соответствующее возрастание ионного тока.

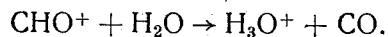
Механизм ионообразования при введении органических веществ в пламя водорода в значительной степени изучен.

\* Иногда применяется система двух параллельных электродов, в этом случае горелка не является электродом и не соединена с источником питания. Поскольку этот вариант используется довольно редко, далее он не рассматривается.

В нижней части зоны пламени (у среза горелки) происходит термическая деструкция органических молекул. Окисление продуктов деструкции сопровождается процессом химионизации, при котором вся энергия химической реакции окисления не распределяется в окружающей среде, нагревая ее, а направлена только на ионизацию:



Масс-спектрометрическими измерениями доказано, что основными носителями положительных зарядов в пламени являются ионы гидроксония, которые образуются при взаимодействии ионов  $\text{CHO}^+$  с водой:



Именно ионы гидроксония обуславливают электропроводность пламени.

Приведенный механизм ионообразования (термодеструкция с последующей химионизацией) хорошо согласуется с фактом пропорциональности молярной чувствительности ДИП числу атомов углерода в углеводородах. Особенно точно эта пропорциональность выполняется в пределах гомологических рядов углеводородов. Сигнал детектора на единицу массы примерно одинаков для различных членов ряда. Механизм ионообразования объясняет пониженную чувствительность к органическим соединениям, содержащим уже окисленные атомы углерода. Чувствительность же к соединениям, имеющим только окисленные атомы углерода, мала или вообще отсутствует (например, ДИП весьма слабо реагирует на муравьиную кислоту).

Молярную чувствительность ко многим органическим веществам можно характеризовать с помощью так называемого *эффективного углеродного числа* (э. у. ч.), которое показывает, сколько атомов углерода содержит линейный парафиновый углеводород, соответствующий по чувствительности анализируемому веществу. Вклад каждого углеродного атома в э. у. ч. зависит от его связи с атомами углерода, водорода, кислорода, хлора и т. д. Вклад любого атома углерода в молекуле парафинового углеводорода принят равным единице. Ниже приведены э. у. ч. атомов углерода, кислорода и хлора в зависимости от характера их связи с другими атомами в молекуле.

| Атом | Тип соединения | Вклад в э. у. ч. |
|------|----------------|------------------|
| С    | Алифатический  | 1,0              |
| С    | Ароматический  | 1,0              |
| С    | Олефиновый     | 0,95             |
| С    | Ацетиленовый   | 1,30             |
| С    | Карбонильный   | 0,0              |

|    |                                       |                   |
|----|---------------------------------------|-------------------|
| С  | Нитрильный                            | 0,3               |
| О  | Эфирный                               | -1,0              |
| О  | Первичный спирт                       | -0,6              |
| О  | Вторичный спирт                       | -0,75             |
| О  | Третичный спирт                       | -0,25             |
| Cl | Два или более на один алифатический С | -0,12 (на каждый) |
| Cl | На один oleфиновый С                  | +0,05             |

Поскольку процесс ионизации каждого углеродного атома мало зависит от ионизации соседних, э. у. ч. вещества аддитивно составляется из вкладов каждого углеродного атома в молекуле с учетом характера его связи с другими атомами. Например, вторичный бутиловый спирт, содержащий 4 атома углерода, один из которых связан с гидроксильной группой, должен иметь э. у. ч.  $= 4 + (-0,75) = 3,25$ . Экспериментально измеренное значение составляет 3,22.

Эффективное углеродное число позволяет рассчитать чувствительность к веществу, если известна чувствительность к какому-либо нормальному парафину. Так, если молярная чувствительность к гептану равна  $A_{\text{гепт}}$ , то чувствительность к вторичному бутиловому спирту должна быть  $A_{\text{сп}} = A_{\text{гепт}} \frac{3,25}{7}$ .

Следует, однако, иметь в виду, что этот способ может быть применим лишь для ориентировочных оценок, так как точные значения э. у. ч. зависят от конструкции детектора и режима его работы. Точность метода заметно снижается по отношению к сложным органическим соединениям, содержащим различные гетероатомы (азот, сера, металлы и т. п.).

Как правило, чувствительность к разветвленным углеводородам несколько выше, чем к их линейным изомерам.

Чувствительность ДИП обычно характеризуют его *ионизационной эффективностью*, которая является абсолютной характеристикой, так как не зависит от качеств измерительной схемы. Ионизационная эффективность  $A$  определяется током  $I$ , возникающим в детекторе при прохождении через него единицы потока вещества  $j$ :  $A = I/j[a/(мг/сек)]$ . Она имеет смысл количества электричества, образующегося в детекторе при внесении единицы массы вещества, и может быть выражена в кулонах на миллиграмм (массовая чувствительность) или в кулонах на моль (молярная чувствительность).

Ионизационная эффективность находится в пределах от  $1 \cdot 10^{-6} a/(мг/сек)$  в худших конструкциях до  $2 \cdot 10^{-5} a/(мг/сек)$  для самых оптимальных конструкций ячейки ДИП. Столь существенная разница объясняется, в основном, особенностями работы системы сбора ионов.

Порог чувствительности ДИП при малых уровнях флуктуаций фонового тока и при использовании современных электрометров, способных измерять токи до  $1 \cdot 10^{-12}$  а (шкала), может достигать  $1 \cdot 10^{-9}$  мг/сек. Это соответствует предельной возможности измерения концентраций в детекторе до  $5 \cdot 10^{-8}$  объемн. % (при скорости газа-носителя около 30 мл/мин и молекулярной массе вещества около 100).

Ионизационная эффективность детекторов, устанавливаемых в хроматографах «Цвет» всех моделей, кроме первой, составляет около  $5 \cdot 10^{-6}$  а/(мг/сек).<sup>\*</sup> При использовании шкалы электрометра  $1 \cdot 10^{-11}$  а и уровне флуктуаций не более 0,5% шкалы, минимальный измеряемый сигнал  $I_{\min}$  составляет  $1 \cdot 10^{-13}$  а (1% шкалы); этому соответствует порог чувствительности

$$j_{\min} = \frac{I_{\min}}{A} = \frac{1 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ мг/сек.}$$

Таким образом, концентрации в детекторе на уровне  $1 \cdot 10^{-6}$  объемн. % дают минимальный отличимый от шума сигнал. Если принять, что размывание пробы при дозировании и разделении в колонке уменьшает ее первоначальную концентрацию в 5 раз, то минимальная концентрация, поддающаяся измерению хроматографом с этим детектором, ориентировочно составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  объемн. %.

Следует иметь в виду, что при измерении столь малых сигналов ошибка может достигать 100% из-за трудностей выделения сигнала на уровне сравнимых с ним флуктуаций нулевой линии. При обычной аналитической работе можно уверенно измерять величину сигнала, начиная с нескольких процентов шкалы регистраторов.

Основным фактором, резко снижающим реальную чувствительность хроматографа, являются флуктуации фонового тока детектора, как правило, возрастающие с увеличением фонового тока. Электрометр позволяет полностью скомпенсировать довольно значительные величины фоновых токов (до  $1 \cdot 10^{-9}$  а), поэтому большой фоновый ток сам по себе не является криминальным, однако случайные короткопериодные изменения величины фонового тока в любом случае проявляются как флуктуации нулевой линии, а медленное одностороннее изменение вызывает соответствующий дрейф нулевой линии. Увеличение фона и рост флуктуаций фонового сигнала заставляет переходить на менее чувствительные шкалы электрометра, поэтому практически в большинстве случаев не удается реализовать предельную чувствительность ДИП.

Основным источником фона является присутствие паров органических веществ в потоках водорода и газа-носителя, вызванное

загрязнением соответствующих трактов газовых линий и летучестью используемой жидкой фазы при высокой температуре колонки. Последствия загрязнения газовых линий можно показать следующим конкретным примером.

Допустим, что линия водорода (после фильтров) загрязнена одной каплей сравнительно малолетучей органической жидкости — додекана ( $C_{12}H_{26}$ , мол. масса 170, т. кип.  $216^\circ\text{C}$ , давление насыщенного пара при  $20^\circ\text{C}$  — 0,07 мм рт. ст.). Если масса капли 0,03 г, то соответствующий объем пара составит около 4 мл. При давлении в водородной линии, близком к атмосферному и окружающей температуре  $20^\circ\text{C}$  концентрация насыщенного пара додекана соответствует  $\frac{0,07}{760} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  объемных долей или

$1 \cdot 10^{-2}$  объемн. %. Введение в детектор водорода, содержащего такое количество паров, со скоростью 30 мл/мин вызывает постоянный фоновый ток на уровне  $1 \cdot 10^{-9}$  а. Колебания расхода водорода в пределах  $\pm 1\%$  приводят к изменению сигнала детектора на  $\pm 1 \cdot 10^{-11}$  а, что соответствует колебаниям нулевой линии в пределах 2% при работе на шкале  $1 \cdot 10^{-9}$  а. Удаление паров додекана происходит со скоростью  $30 \text{ мл/мин} \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ мл/мин}$  и, очевидно, для полного удаления из линии всего лишь одной капли жидкости необходимо  $4 \text{ мл} : 3 \cdot 10^{-3} \text{ мл/мин} = 1250 \text{ мин}$ , т. е. около суток непрерывной продувки линии.

Быстрое удаление подобных загрязнений газовой линии обычно осуществляется прокаливанием участков линии во время продувки.

Однако если от загрязнений газовых линий избавиться сравнительно легко, то исключить или существенно снизить загрязнение газа-носителя парами жидкой стационарной фазы удастся далеко не во всех случаях. Даже при использовании относительно малолетучих органических жидких фаз, имеющих, например, давление паров при максимальной рабочей температуре не более 0,01 мм рт. ст., фоновый ток при скорости газа-носителя около 60 мл/мин составляет примерно  $3 \cdot 10^{-10}$  а. При этом нестабильность расхода газа-носителя вызывает пропорциональные флуктуации нулевой линии. Так как давление паров органических жидкостей изменяется на несколько процентов при изменении температуры на 1 град, другим серьезным источником изменения фона и появления соответствующих флуктуаций является колебание температуры колонки.

Следует иметь в виду, что обычно преобладающая часть загрязнений вносится в детектор с потоком газа-носителя. Чувствительность к органическим примесям в воздухе, подаваемом в детектор для поддержания горения водорода, приблизительно в 100—1000 раз ниже, чем к тем же примесям, поступающим в детектор с газом-носителем или водородом. Причина столь низкой чувствительности состоит в том, что примеси в воздухе, как правило, не достигают зоны ионизации.

<sup>\*</sup> Ионизационная эффективность ДИП «Цвет-1» вдвое ниже.

Для снижения уровня шумов (с целью работы на более чувствительных шкалах) необходимо принимать меры по стабилизации рабочих параметров, влияющих на уровень фонового тока, и прежде всего температуры колонки и расходов газов. Другими путями снижения порога чувствительности могут быть уменьшение температуры колонки, использование стационарных фаз с малой упругостью пара при рабочей температуре или переход на газо-адсорбционные хроматографические колонки (последний вариант далеко не всегда возможен, особенно при анализе полярных веществ из-за резко нелинейного характера изотермы адсорбции).

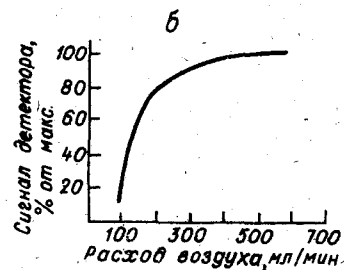
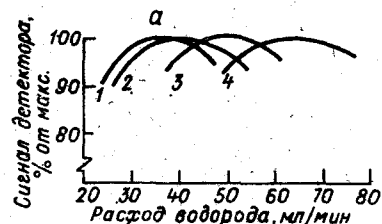


Рис. 30. Зависимость чувствительности ионизационно-пламенного детектора от скорости водорода (а) и воздуха (б).

Скорость газа-носителя (азота):  
1—5 мл/мин, 2—14 мл/мин, 3—40 мл/мин, 4—75 мл/мин.

Устойчивость режима работы и максимальная чувствительность ДИП достигаются при правильном выборе величины расходов водорода, газа-носителя и воздуха. Оптимальные величины расходов газов и их соотношения несколько зависят от конструкции детекторов, однако для большинства конструкций наибольшая чувствительность и стабильность работы достигается при соотношении величин расходов газа-носителя, водорода и воздуха, близком к 1:1:10, при этом расход водорода и газа-носителя должен быть близок к 2—3 л/ч. Значительное увеличение расхода газа-носителя по сравнению с рекомендуемым интервалом обычно приводит к снижению чувствительности и утрате стабильности горения (колебания и даже срыв пламени).

На рис. 30 показан типичный характер зависимости чувствительности ДИП от изменения расходов водорода, газа-носителя и воздуха. Как видно из рисунка, существует довольно широкая область расходов, в которой чувствительность детектора практически постоянна. Тем не менее для точных количественных измерений в общем случае следует строго воспроизводить величины расходов.

Приведенные здесь рекомендации по режиму газового питания детектора относятся к диффузионному пламени, т. е. к тому случаю, когда воздух подается снаружи пламени, и кислород проникает в активную зону за счет диффузии. Если подать воздух внутрь пламени вместе с водородом (гомогенное пламя), то при некотором оптимальном соотношении расходов водорода и воздуха можно достичь несколько большей чувствительности. Однако резкая зависимость сигнала от изменения соотношения водорода и воздуха, снижение линейности и высокая чувствительность к примесям, содержащимся в воздухе, вынуждают отказаться от гомогенного пламени. Существующие конструкции ДИП рассчитаны на работу только с диффузионным пламенем, и даже в этом случае следует избегать использовать воздух в качестве газа-носителя.

Конструкция детектора должна обеспечивать устойчивость пламени водорода при изменении расходов газа-носителя в широких пределах и возможно более полный сбор зарядов.

Чувствительность детектора слабо зависит от внутреннего диаметра горелки, если она имеет плоский срез (наружный диаметр горелки 2—3 мм при внутреннем диаметре 0,7—1,5 мм). Минимальный расход водорода, при котором пламя на такой горелке устойчиво, 12—15 мл/мин.

Часть электрических зарядов не участвует в образовании сигнала (ионного тока) из-за утечки зарядов на корпус детектора и зажигающий элемент. Наиболее полный сбор зарядов достигается при наибольшей напряженности поля у среза горелки в зоне ионизации. Этому условию отвечает применение электрода-коллектора в форме цилиндра, когда плоскость его нижнего среза на 1—2 мм выше горелки, расположенной по оси цилиндра. При этом пламя находится практически внутри цилиндра. Такая система электродов обеспечивает не только высокую чувствительность, но и наиболее широкий линейный диапазон (увеличение максимальной концентрации). Излишнее приближение коллектора к горелке может вызвать перегрев электрода и эмиссию положительных ионов с его поверхности. Для исключения этого на коллектор должен быть подан отрицательный потенциал. С другой стороны, отрицательный потенциал на горелке препятствует рекомбинации положительных ионов и обеспечивает их полный сбор. При оптимальном выборе конструкции и положения электродов ток насыщения практически одинаков при любой полярности электродов.

Минимальное напряжение на горелке для работы в области насыщения должно быть тем больше, чем больше расстояние между электродами и измеряемая концентрация. Рабочее напряжение обычно устанавливается в пределах 150—300 в, и так как на широком участке насыщения вольт-амперной характеристики изменение напряжения мало сказывается на чувствительности детектора, нет необходимости в жесткой стабилизации напряжения горелки.

Ответственным элементом конструкции ионизационного детектора является изолятор электрода, соединенного с электрометром. Для исключения утечки тока изолятор должен иметь сопротивление на 2—3 порядка выше, чем сопротивление входной измерительной цепи электрометра. Изолятор обычно изготавливают из фторопласта или специальной керамики, сохраняющих высокое сопротивление при рабочей температуре детектора.

Влияние внешней температуры на работу ДИП незначительно, необходимо лишь прогревать штуцер детектора, к которому присоединяется колонка, для исключения конденсации анализируемых веществ. Конденсация паров воды, образующейся при горении водорода, весьма нежелательна, особенно на изоляторе электрода-коллектора, так как это приводит к нарушению изоляции высокоомной входной цепи электрометра и неустойчивости нулевой линии хроматографа. Как правило, прогрев детектора от пламени водорода достаточно для исключения конденсации воды внутри ячейки.

Особенности эксплуатации ионизационно-пламенного детектора связаны с необходимостью использования водорода для поддержания пламени. Следует очень тщательно следить за герметичностью водородной линии не только для обеспечения стабильной работы детектора, но и с целью предотвращения возможного взрыва воздушно-водородной смеси при значительной утечке водорода. После работы с прибором следует обязательно закрыть вентиль (или запорный клапан) на входе в прибор.

Поскольку пламя чистого водорода практически бесцветно, убедиться в его наличии можно, введя в зону пламени тонкую (0,05—0,1 мм) нихромовую проволочку: она быстро раскаляется в пламени до свечения.

Если пламя водорода видно (желтоватый цвет), это является свидетельством значительного загрязнения газовых потоков, подаваемых в пламя. Контроль за чистотой газов следует осуществлять по уровню фоновых токов. Измерение фонового тока осуществляется по изменению сигнала электрометра при прекращении подачи водорода (тушении пламени). Например: включена шкала электрометра  $1 \cdot 10^{-10}$  а, при этом сигнал самопишущего потенциометра составляет 60% шкалы; после прекращения подачи водорода сигнал уменьшается до 20%. Это означает, что фоновый ток составляет 40% от  $1 \cdot 10^{-10}$  а, т. е.  $4 \cdot 10^{-11}$  а.

Отсутствие чувствительности ДИП к воде, неорганическим соединениям, инертным газам и водороду делает его незаменимым при анализах органических компонентов в воздухе промышленных предприятий, сточных водах, некоторых биологических водных системах.

Сравнительно слабая зависимость чувствительности детектора от изменения расходов газов и внешней температуры, с одной стороны, и строгая пропорциональность сигнала детектора количеству вещества в широких пределах, с другой стороны, создали ионизационно-пламенному детектору репутацию лучшего количественного детектора.

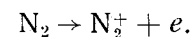
#### 2.4.7. Детектор электронного захвата

Детектор электронного захвата (ДЭЗ) по частоте использования в настоящее время (1971 г.) занимает третье место. Из 58 зарубежных фирм, изготавливающих детекторы для газовой хроматографии, 27 фирм выпускают детекторы электронного захвата. Универсальные газовые хроматографы, как правило, комплектуются этим детектором наравне со стандартными детекторами — ионизационно-пламенным и катарометром. Столь быстрое и широкое распространение ДЭЗ получил в связи с необходимостью измерения содержания весьма малых количеств хлорсодержащих пестицидов в продуктах растительного и животного происхождения. Он успешно применяется для определения малых концентраций галоген-, кислород- и азотсодержащих веществ, некоторых металлоорганических соединений и других веществ, содержащих атомы с явно выраженным сродством к электрону.

Система детектирования по захвату электронов включает ионизационную камеру (ячейку детектора) и источник поляризующего напряжения (блок питания).

По характеру влияния на сигнал расхода газа-носителя детектор в зависимости от конструкции и условий газового питания может быть отнесен либо к концентрационному, либо к потоковому.

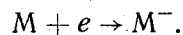
Для устойчивой работы детектора необходимо прежде всего обеспечить постоянную скорость образования свободных электронов в ионизационной камере, что достигается помещением в нее радиоактивного источника.\* В качестве газа-носителя используются азот, аргон, гелий и другие электронодонорные газы, способные ионизироваться под воздействием радиации с освобождением электрона:



Образование электронов происходит в электрическом поле

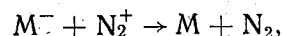
\* Иногда в качестве источника электронов используется газовый разряд (так называемые, нерадиоактивные ДЭЗ).

между электродами детектора. Напряженность поля недостаточна для сбора всех зарядов, и начальный (фоновый) ток детектора формируется в основном электронами, подвижность которых на 3 порядка выше, чем подвижность ионов. Вклад ионов в ток детектора невелик, так как значительно большая часть их успевает рекомбинировать, не доходя до соответствующего электрода. При появлении в детекторе молекул анализируемых веществ, обладающих сродством к электрону, происходит захват ими свободных электронов:



Хотя в результате этого процесса общее количество заряженных частиц в ионизационной камере не меняется, эффективная подвижность связанных электронов резко падает и они не участвуют в процессе переноса тока между электродами. Это приводит к соответствующему снижению фонового тока детектора. Таким образом, полезным сигналом детектора является уменьшение начального тока, однозначно связанное (в рабочем диапазоне концентраций) с количеством анализируемого компонента.

Образовавшиеся отрицательные ионы анализируемых молекул (или их частей, если захват сопровождается разрушением) легко рекомбинируют с ионами азота:



что вносит дополнительный вклад в уменьшение тока детектора.

Детектор электронного захвата обладает высокой ионизационной эффективностью\*, достигающей в лучших конструкциях при оптимальных условиях работы до 0,05 к/мг; обычно значение ионизационной эффективности на один-два порядка ниже.

Основной трудностью в достижении малого значения порога чувствительности при работе с ДЭЗ является большой уровень флуктуаций, связанный со значительным фоновым током детектора. Этот фоновый ток неизбежен, так как для получения высокой чувствительности и пропорциональных сигналов от сравнительно больших количеств пробы необходима высокая концентрация свободных электронов. По той же причине недопустимо присутствие в газе-носителе примесей (например, кислорода), снижающих количество электронов или их подвижность. Обычно уровень фонового тока составляет  $(1-5) \cdot 10^{-9}$  а, при этом уровень шума трудно уменьшить ниже величины  $(1-5) \cdot 10^{-13}$  а. Величина порога чувствительности ДЭЗ находится в интервале  $5 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-11}$  мг/мл, что в среднем на 2 порядка ниже порога

\* Понятие ионизационной эффективности по отношению к ДЭЗ применяется условно, так как введение анализируемых веществ не вызывает образования дополнительных заряженных частиц.

чувствительности ионизационно-пламенного детектора, и позволяет фиксировать нано- и даже пикограммовые количества веществ, обладающих большим сродством к электрону (например,  $CCl_4$ ,  $C_6H_5Cl_6$  и т. п.).

Существенным недостатком ДЭЗ является малый диапазон зависимости сигнала от концентрации вообще и очень узкий линейный диапазон, в частности. Ограничение диапазона сверху (по максимальной концентрации) связано, прежде всего, с самим принципом механизма детектирования. Очевидно, полезный сигнал детектора вообще перестает изменяться, начиная с того момента, когда в детектор вводится столько вещества, что оно способно связать больше электронов, чем образуется в ионизационной камере под воздействием радиоактивного источника ограниченной мощности. Принимая во внимание лишь «чистый» механизм захвата электронов и возможности измерительной схемы, можно рассчитать, что диапазон концентраций, для которых имеется однозначная зависимость между сигналом и количеством вещества, не должен существенно превышать трех порядков, начиная с концентрации, отвечающей порогу чувствительности. Линейный динамический диапазон обычно составляет не более 50—100, т. е. всего лишь одну рабочую шкалу прибора (в лучшем случае!)\*.

Зависимость сигнала детектора от концентрации анализируемого вещества в первом приближении соответствует аналитической форме закона Ламберта — Бера:

$$I_c = I_\phi (1 - e^{-kc}),$$

где:  $I_c$  — ток, возникающий при ионизации анализируемого вещества;  $I_\phi$  — фоновый ток;  $c$  — концентрация анализируемого вещества;  $k$  — константа, зависящая от детектируемого вещества, конструкции и условий работы ДЭЗ.

Чувствительность детектора сложным образом зависит от природы анализируемых веществ, вида и количества атомов, обладающих сродством к электрону, структуры веществ.

Относительная чувствительность ДЭЗ к некоторым соединениям приведена ниже:

|                                    |                |                      |                |
|------------------------------------|----------------|----------------------|----------------|
| Хлорметан . . . . .                | 1              | Фторбензол . . . . . | 0,3            |
| Дихлорметан . . . . .              | 11             | Хлорбензол . . . . . | 1              |
| Хлороформ . . . . .                | $4 \cdot 10^5$ | Бромбензол . . . . . | 10             |
| Четыреххлористый углерод . . . . . | $5 \cdot 10^6$ | Иодбензол . . . . .  | $3 \cdot 10^4$ |

Как видно из приведенных данных, чувствительность ДЭЗ резко и неравномерно возрастает с увеличением количества ато-

\* Линейный динамический диапазон может быть несколько расширен использованием оригинального способа включения детектора в измерительную схему по напряжению при заданном постоянном токе детектора, см. стр. 125.



мов галогенов в молекуле, а также в ряду фтор-, хлор-, бром- и йодсодержащих аналогичных соединений.

Как правило, не удается найти какой-либо регулярный характер этой зависимости даже для близких по составу соединений. Например, в то время как по отношению к  $\text{CCl}_4$  достигается рекордная чувствительность, чувствительность к аналогичному соединению, в котором два атома хлора заменены на атомы фтора ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) в  $10^6$  раз ниже и находится на уровне катарометра.

Любопытно сравнить в этой связи приведенные в табл. 4 пороги чувствительности ДЭЗ и ДИП к хлорбензолам с различным количеством атомов хлора.

Таблица 4

Минимальные концентрации хлорбензолов с различным количеством атомов хлора, определяемые с помощью ДЭЗ и ДИП

| Вещество                         | Порог чувствительности, мг/мл |                     |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------|
|                                  | ДЭЗ                           | ДИП                 |
| Хлорбензол . . . . .             | $1 \cdot 10^{-4}$             | $3 \cdot 10^{-8}$   |
| Дихлорбензол . . . . .           | $2 \cdot 10^{-8}$             | $3,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Трихлорбензол . . . . .          | $5 \cdot 10^{-9}$             | $7,7 \cdot 10^{-8}$ |
| Тетрахлорбензол . . . . .        | $1 \cdot 10^{-9}$             | $1 \cdot 10^{-7}$   |
| Гексахлорбензол . . . . .        | $1,5 \cdot 10^{-10}$          | $3 \cdot 10^{-7}$   |
| Бензол (для сравнения) . . . . . | Практически не чувствуется    | $3 \cdot 10^{-8}$   |

В то время, как чувствительность ДЭЗ быстро нарастает с увеличением числа атомов хлора, чувствительность ДИП лишь медленно снижается, оставаясь на довольно высоком уровне. Поэтому во многих случаях, когда для детектирования подобных смесей не нужна высокая селективность детектора электронного захвата, удобнее применять ионизационно-пламенный детектор.

Линейный динамический диапазон ДЭЗ также зависит от природы вещества. Чем меньше чувствительность, тем шире линейная область концентраций. Это объясняется относительно меньшим количеством свободных электронов, связываемых единицей массы вещества с малым сродством к электрону. Так, например, линейный динамический диапазон для  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  составляет  $10^4$ , тогда как для  $\text{CCl}_4$  в тех же условиях он не превышает нескольких десятков.

Учитывая очень узкий рабочий диапазон концентраций и не поддающуюся априорному определению зависимость чувствительности от природы анализируемых веществ, ДЭЗ следует очень осторожно применять для количественных работ, проводя в каж-

дом конкретном случае детальную калибровку по каждому компоненту. Часто для выполнения таких аналитических работ ДЭЗ используют одновременно с количественным ионизационно-пламенным детектором.

Рабочие характеристики детектора во многом зависят от конструкции камеры, режима газового и электрического питания, природы и интенсивности используемого радиоактивного источника, способа включения детектора в измерительную схему. Поэтому приводимые здесь характеристики следует рассматривать как ориентировочные.

Для того чтобы обеспечить полное участие всех частиц, испускаемых радиоактивным источником, в процессе образования свободных электронов расстояние между электродами выбирают довольно большим (для использования полного пробега частицы). Это вызывает увеличение объема детектора и дополнительное размывание пробы в нем. Для уменьшения инерционности детектора используют дополнительный поток газа через детектор (продувку). Продувка не только сохраняет эффективный чувствительный объем детектора, увеличивая скорость прохода через него анализируемых веществ, но и способствует достижению максимальной чувствительности без увеличения скорости газа-носителя из колонки.

Чувствительность ДЭЗ в общем случае изменяется с изменением температуры в пределах рабочего диапазона температур, поэтому детектор необходимо жестко термостатировать. Максимальная рабочая температура ДЭЗ определяется типом радиоактивного источника.

Для целей детектирования в газовой хроматографии применяются только, так называемые, закрытые источники, в которых исключена утечка радиоактивного вещества. Наиболее широко используются два типа источников: тритиевый ( $\text{H}^3$ ) и никелевый ( $\text{Ni}^{63}$ ).

Тритиевый источник изготавливается насыщением тритием слоя титана, нанесенного на подложку из молибдена, вольфрама и т. п. Тритиевый источник является «чистым»  $\beta$ -излучателем со средней энергией частиц 6 кэв и пробегом в воздухе около 2,5 мм. Период полураспада 12,5 лет; обычно используемые активности 0,1–0,2 кюри. Максимальная рабочая температура детектора с тритиевым источником по нормам, принятым в СССР, — не более 150°C (за рубежом допускается температура до 220°C).

Никелевый источник также является  $\beta$ -излучателем со средней энергией частиц около 20 кэв и пробегом частиц в воздухе 8 мм. Период полураспада 125 лет, применяемые активности 0,1–0,2 кюри. Активный слой никеля обычно наносится на медную подложку. Максимальная рабочая температура до 300°C.

Для выбора оптимального режима работы ДЭЗ очень важна зависимость эффективности захвата электронов (т. е. в конечном счете чувствительности) от их энергии, которая определяется,

прежде всего, напряженностью электрического поля между электродами. Характер зависимости обуславливается природой анализируемых веществ и может иметь различный вид. Для многих веществ кривая зависимости чувствительности от напряжения на электродах имеет максимум. Восходящая ветвь кривой связана с увеличением сбора заряженных частиц при повышении напряженности поля. Спад чувствительности объясняется превалирующим влиянием уменьшения эффективности захвата электронов при чрезмерном увеличении их энергии с повышением напряжения. Обычно напряжение питания детектора составляет 3—10 в.

В общем случае на сигнал ДЭЗ, обусловленный главным образом процессом захвата электронов, влияют некоторые другие процессы, приводящие к образованию или рекомбинации заряженных частиц в ионизационной камере (например, ионизация метастабильными атомами, электронами повышенных энергий и т. п.).

Процесс формирования сигнала (образование и сбор заряженных частиц) искажается появлением объемного заряда в непосредственной близости к электродам детектора и контактной разностью потенциалов. Кроме того, средняя энергия электронов может изменяться под действием самих анализируемых веществ. Эти побочные явления иногда приводят к искажению формы пиков, неожиданным смещениям нулевой линии, снижению воспроизводимости результатов анализа.

Некоторые нежелательные явления могут быть несколько снижены при переходе от постоянного к импульсному питанию, состоящему в том, что большее (до 50 в) напряжение подается на электроды детектора в течение короткого времени (0,5 мксек) с периодом следования импульсов 100—1000 мксек. Такой способ поляризации ионизационной камеры препятствует образованию объемного заряда и уменьшает долю сигнала, не связанную с процессом захвата электронов, т. е. делает механизм работы детектора более чистым. В частности, эффективность захвата электронов в течение большей части цикла (в промежутке между импульсами) остается постоянной, так как средняя энергия свободных электронов не изменяется в отсутствие поля.

Для предотвращения образования метастабильных атомов в благородных газах при повышенном напряжении в импульсе обычно используются соответствующие добавки в газ-носитель. Например, часто используется в качестве газа-носителя аргон с 5—10 объемн. % метана или с 1—5 объемн. % водорода и двуокиси углерода. Использование работы ДЭЗ в импульсном режиме широко применяется за рубежом. Однако, если принять во внимание все преимущества и недостатки обоих вариантов поляризации ДЭЗ, разница между ними невелика. Видимо, для одной конструкции камеры больше подходят условия постоянного питания, в то время как оптимальные характеристики другой достигаются при работе в импульсном режиме.

Существенно влияет на работу ДЭЗ загрязнение поверхности источника анализируемыми веществами или парами жидкой фазы, так как это уменьшает мощность излучения и меняет фоновый ток детектора.

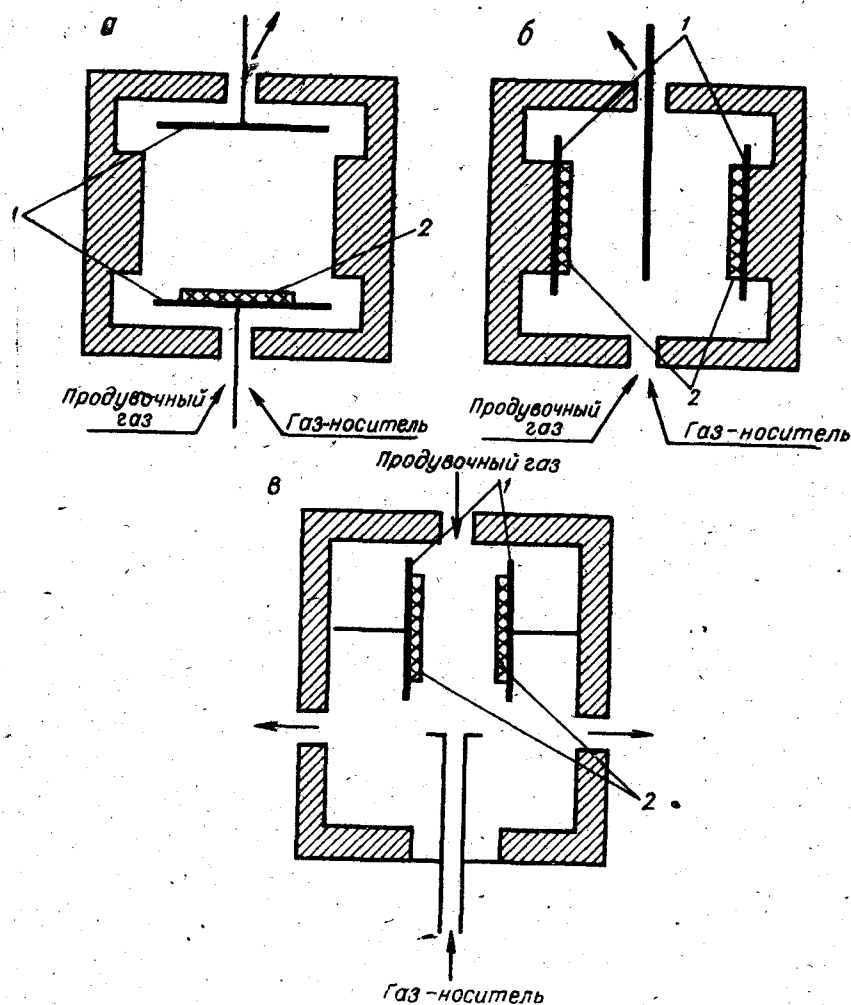


Рис. 31. Схема детектора захвата электронов:  
а — детектор Ловелона; б — коаксиальный детектор; в — детектор Грегори.  
1 — электроды; 2 — радиоактивный источник.

Существуют разнообразные конструкции ДЭЗ. Первый детектор, описанный Ловелоком (рис. 31, а), имел вид конденсатора с плоскопараллельными электродами, на одном из которых был размещен источник. Представителем другой типичной



конструкции является коаксиальный детектор (рис. 31, б), в котором один электрод выполнен в виде цилиндра с источником на внутренней поверхности, а другой электрод — в виде стержня, расположенного по оси цилиндра; характеристики обоих типов детекторов довольно близки.

Несколько позднее были предложены (Грегори) более совершенные варианты конструкции (рис. 31, в), в которой зона ионизации продувочного газа конструктивно отделена от зоны захвата электронов молекулами пробы. Катод имеет форму цилиндра, на поверхность которого прикреплен радиоактивный источник. Продувочный газ обтекает катод, подвергаясь ионизации в зоне катода. Газ-носитель из колонки поступает через сетку анода, выполненного в виде стержня с осевым каналом. Эффективная зона захвата расположена в непосредственной близости от анода. Такая схема имеет ряд преимуществ, состоящих в том, что ионизируется только продувочный газ, а анализируемые вещества непосредственно не подвергаются действию радиации. Радиоактивный источник всегда находится в потоке чистого газа и его загрязнения исключены.

Несмотря на серьезные недостатки и трудности эксплуатации ДЭЗ, его высокая чувствительность и селективность вызывают все больший интерес к нему со стороны аналитиков.

Применение детектора не ограничивается областью веществ с резко выраженными электроноакцепторными свойствами. Метод может быть успешно распространен на нейтральные вещества, если к ним предварительно химическим путем привить функциональные группы с большим сродством к электрону.

Довольно часто селективные детекторы, такие как электронозахватный и термоионный, используются в совокупности с ионизационно-пламенным детектором для одновременной регистрации результатов анализа одной и той же смеси. Сравнение независимо записанных хроматограмм открывает дополнительные возможности для идентификации разделяемых компонентов по различной реакции на них двух или нескольких детекторов.

#### 2.4.8. Термоионный детектор\*

Термоионный детектор (ТИД) обладает высокой селективностью к фосфорсодержащим и некоторым другим (азот-, серусодержащим) органическим веществам. ТИД один из самых молодых ионизационных детекторов, он был предложен в 1964 г. Интерес к этому детектору быстро растет в связи с заменой хлорсодержащих пестицидов (в частности ДДТ) на фосфорсодержащие ядохимикаты, не накапливающиеся в живых организмах.

\* Здесь рассматривается наиболее распространенный вариант термоионного детектора, использующегося в отечественных хроматографах.

Конструкция термоионного детектора во многом аналогична конструкции ячейки ДИП (рис. 32). Принципиальное отличие состоит в том, что в качестве наконечника горелки используется насадка — таблетка из смеси соли щелочного металла (например, CsBr, RbBr, NaCl и т. д.) со связующим материалом. Напряжение питания подается на полярирующий электрод, выполненный в виде вертикальной штанги, введенной внутрь электрода-коллектора.

Сходство термоионного и ионизационно-пламенного детекторов ограничивается чисто внешними признаками, поскольку меха-

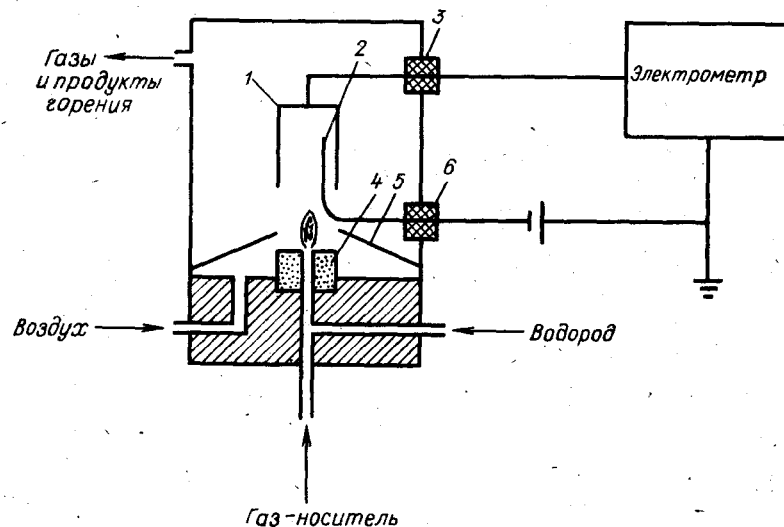


Рис. 32. Схема термоионного детектора:

1 — электрод-коллектор; 2 — полярирующий электрод; 3 — изолятор электрода-коллектора; 4 — таблетка соли щелочного металла; 5 — диффузор; 6 — изолятор питания.

низмы ионизации и процессы сбора ионов в этих детекторах различны. Процессы ионизации в ТИД сосредоточены в зоне самого пламени, тогда как ионизация в ДИП происходит у среза горелки. Роль таблетки сводится к созданию постоянного потока испаряющейся с ее поверхности соли. Введение соли щелочного металла в пламя является основным фактором, вызывающим дополнительное ионообразование фосфорсодержащих органических соединений. При этом резко возрастает фоновый ток и несколько уменьшается реальная чувствительность к углеводородам. Ионизационная эффективность по отношению к фосфорсодержащим веществам возрастает в 100 и более раз и составляет

$10^{-4}$ — $10^{-3}$  кг/мг. Наименьшее достигнутое значение порога чувствительности  $5 \cdot 10^{-11}$  мг/сек, типичными значениями являются  $(1-5) \cdot 10^{-9}$  мг/сек. Линейный динамический диапазон составляет  $10^3$ — $10^4$  от порога чувствительности.

В некоторых случаях наблюдается также заметное, по сравнению с ДИП, увеличение селективности к галоген- и азотсодержащим органическим соединениям.

Условия электрического питания и схема измерения сигнала ТИД вполне совпадают с таковыми для ионизационно-пламенного детектора.

Характерной особенностью ТИД является резкая зависимость чувствительности детектора от температуры солевой таблетки, которая определяется главным образом расходами водорода и газаносителя и в меньшей степени расходом воздуха. Изменение расхода водорода в рабочей области всего лишь на 1—2 мл/мин может вызвать изменение ионизационной эффективности на целый порядок. Уменьшение расхода водорода и увеличение расхода азота уменьшают ионизационную эффективность, а обратное изменение расходов увеличивает чувствительность, но вместе с тем вызывает рост флуктуаций нулевой линии и уменьшение срока службы солевой таблетки.

Резкая зависимость сигнала от расхода водорода диктует необходимость стабилизации расхода до сотых долей процента. Кроме того, при повторных включениях детектора трудно установить ранее выбранную чувствительность, так как для этого надо воспроизвести расход водорода с минимальной погрешностью. Поскольку ионизационная эффективность связана с фоновым током, обычно восстанавливают необходимую чувствительность, доводя фоновый ток до прежнего уровня, плавно изменяя расход водорода. В этом отношении удобнее работать с ТИД, имеющим независимый подогрев солевой таблетки с помощью миниатюрного электронагревателя. Температура таблетки, а значит, и чувствительность в этом случае меньше зависят от расходов водорода и азота. Однако конструкция ячейки детектора с независимым подогревом таблетки много сложнее и поэтому на практике пока не применяется.

В настоящее время механизм работы ТИД и зависимость его рабочих характеристик от параметров конструкции и условий эксплуатации в достаточной мере еще не изучены, однако это не является препятствием для широкого практического использования его высокой селективности.

## 2.5. Система термостатирования

Система термостатирования необходима для поддержания оптимального температурного режима хроматографических колонок, детекторов, дозирующих устройств. Требования к термостатированию этих элементов различны.

Наиболее жесткие требования предъявляются к системе термостатирования хроматографических колонок, поскольку из многих факторов, влияющих на разделение, воздействие температуры особенно велико.

Влияние температуры на объем удерживания  $V_g$  проявляется главным образом через коэффициент Генри  $\Gamma$ :  $V_g = \Gamma L S$ , зависящий от температуры следующим образом:

$$F = A e^{\frac{Q}{RT}},$$

где  $Q$  — теплота сорбции, ккал/моль;  $A$  — коэффициент;  $R$  — постоянная величина, равная 2 кал/(град/моль);  $T$  — температура, °К.

Логарифмируя и дифференцируя выражение для  $\Gamma$ , получаем зависимость относительного изменения объема удерживания от изменения температуры

$$\frac{\Delta V_g}{V_g} = - \frac{Q}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}.$$

Так как теплоты сорбции для широкого круга анализируемых веществ находятся в пределах 3—12 ккал/моль можно подсчитать относительное изменение объема удерживания, соответствующее изменению температуры колонки на 1 град для рабочих температур 300°К (комнатная) и 500°К (227°С): 1,7—6,7 и 0,6—2,4%, соответственно. Аналогично можно подсчитать изменение температуры, вызывающее изменение объема удерживания на 1%: 0,6—0,15 град (при 300°К) и 1,7—0,4 град (при 500°К).

Практически для измерения абсолютных величин объемов удерживания с погрешностью 1% необходима установка температуры колонки с погрешностью, не превышающей 0,2—0,3 град. При измерении относительных объемов удерживания требование к точности установки температуры резко снижается, и погрешность в 2—3 град может быть вполне допустима.

При работе с малыми пробами анализируемых смесей и условии близкого соответствия формы пиков гауссовому распределению для высот пиков справедлив тот же характер зависимости от температуры, что и для объема удерживания.

Влияние температуры на детектор зависит прежде всего от его типа. Для таких детекторов, как катарометр и плотномер, часто необходимо более стабильное термостатирование, чем для колонок (максимальные колебания температуры не более  $\pm 0,02$ — $0,05$  град). Ионизационно-пламенный и некоторые другие детекторы могут вполне устойчиво работать без специального термостатирования, в этом случае необходимо лишь принять меры для исключения конденсации анализируемых веществ во время их перехода из колонки в детектор, нагревая соответствующий газовый тракт до температуры колонки.

Температура дозирующих устройств, в которых происходит испарение жидкостей или возгонка твердой пробы, должна быть, как правило, на 30—100 град выше температуры колонок, при этом изменения температуры в пределах нескольких градусов не сказываются заметно на результатах анализа.

Система термостатирования, предназначенная для обеспечения изотермического режима работы колонок состоит из термостата, в который заключены колонки и детекторы, требующие термостатирования, и автоматического терморегулятора, по шкале которого устанавливается температура анализа.

Диапазон температур колонок современных газовых хроматографов обычно составляет 30—450 град, однако наиболее употребительной областью рабочих температур являются температуры от комнатной до 200—250° С.

Погрешность установки температуры (разность между температурой, заданной по шкале терморегулятора, и фактически установившейся средней температурой), обычно находится в пределах  $\pm 3$ —5 град. Однако значительную часть этой величины составляет постоянная систематическая ошибка, связанная с недостатками схемы терморегулирования. При работе на хроматографе большее практическое значение имеет воспроизводимость установки одной и той же температуры, обычно составляющая 1—2 град, что является вполне приемлемым при использовании относительных методов калибровки.

Мерой стабильности термостатирования является максимальное мгновенное отклонение текущей температуры от среднего установившегося значения. Как правило, с увеличением температуры стабильность ухудшается, т. е. возрастают колебания температуры. Современные хроматографы характеризуются стабильностью термостатирования в пределах  $\pm 0,1$ —0,2 град при температурах от комнатной до 200° С и  $\pm 0,2$ —0,3 град при температурах до 400° С.

Точные средства для измерения температуры термостата включаются в состав системы термостатирования довольно редко. Обычно используется система индикации (приблизительного измерения) температуры в нескольких узлах прибора (колонка, дозатор, детектор), обладающая значительно большей погрешностью, чем погрешность задания температуры.

В системах, предназначенных для работы в режиме программирования температуры, закон изменения температуры задается программатором, работающим в совокупности с терморегулятором. Такие системы, кроме названных характеристик, определяются еще двумя: диапазоном скоростей повышения температуры колонок и погрешностью этих скоростей. Обычно диапазон скоростей нагрева составляет от 0,5 до 25, иногда до 40 град/мин, однако скорости, большие 15—20 град/мин, не используются из-за существенного и не поддающегося непосредственному контролю

отставания температуры насадочных колонок от заданного закона повышения температуры вследствие плохой теплопроводности сорбентов.

Погрешность скорости повышения температуры измеряется как разность между заданной и фактически имеющей место скоростями. На точность количественного анализа с программированием температуры оказывает непосредственное влияние лишь та часть погрешности скорости, которая определяется случайными отклонениями от среднего значения (без систематической ошибки). Воспроизводимость скорости повышения температуры колонок может составлять несколько процентов от установленного значения.

В настоящее время большинство отечественных и зарубежных хроматографов снабжаются воздушными термостатами.

Термостат (рис. 33) представляет собой камеру с двойными стенками, пространство между которыми заполнено теплоизоляционным материалом. Форма камеры может быть разной, однако чаще используется вертикальный шкаф для работы с прямыми или U-образными колонками и шкаф кубической формы для спиральных колонок, расположенных в вертикальной или горизонтальной плоскостях.

Вращение вентилятора создает интенсивный направленный поток воздуха (теплоносителя), проходящий через секции с электрическими нагревателями и прогревающий внутреннюю камеру термостата и термостатируемые элементы (колонки, детекторы).

Термостаты, предназначенные для работы в режиме программирования температуры, имеют меньшую теплоемкость, так как должны прогреваться в соответствии с заданным законом при ограниченной мощности нагревателей, поэтому они часто имеют малый объем, допускающий работу лишь со спиральными колонками.

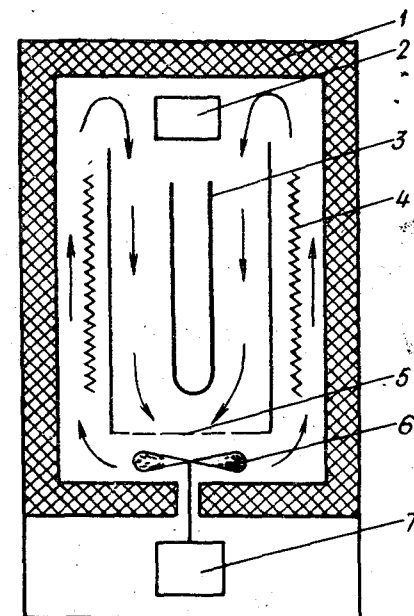


Рис. 33. Схема воздушного термостата:

1 — теплоизоляция; 2 — детектор; 3 — колонка; 4 — нагреватель; 5 — защитная сетка; 6 — вентилятор; 7 — электродвигатель.

Достижение и поддержание температурного режима термостата осуществляется регулированием мощности нагревателей термостата, либо по принципу двухпозиционного (релейного) регулирования, либо по типу пропорционального регулирования.

Двухпозиционное регулирование температуры состоит в том, что мощность, подаваемая на электрический нагреватель термо-

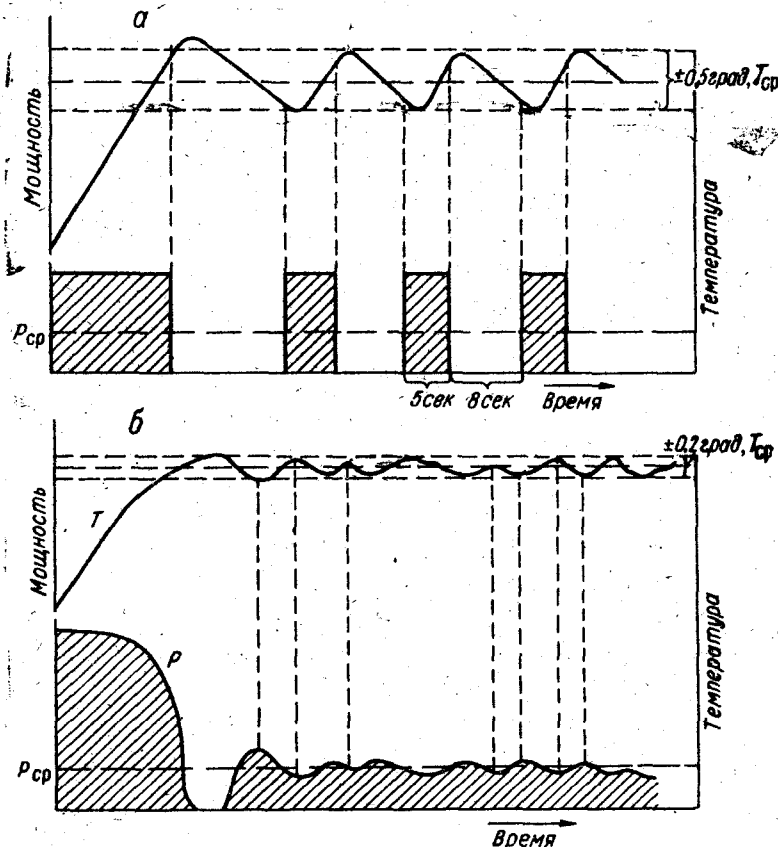


Рис. 34. Изменение мощности нагревателя и температуры термостата при двухпозиционном (а) и пропорциональном (б) регулировании:

$P_{cp}$  — средняя потребляемая мощность;  $T_{cp}$  — средняя установившаяся температура.

стата, меняется скачкообразно (рис. 34, а) от нуля до полного значения (две позиции) в зависимости от того, достигнута или нет заданная температура. В установившемся режиме нагреватель работает, периодически включаясь и выключаясь, при этом выделяемая им средняя мощность поддерживает температуру

термостата около заданного уровня. Включение и выключение нагревателя выполняется с помощью реле, ламповых или полупроводниковых приборов.

При пропорциональном регулировании (рис. 34, б) в области температур, близких к заданной (в зоне пропорциональности), мощность нагревателя меняется плавно от нуля до полного значения, пропорционально разнице достигнутой и заданной температур. В установившемся режиме текущее значение выделяемой нагревателем мощности меняется незначительно около некоторого среднего значения, необходимого для поддержания достигнутой температуры. Изменение мощности нагревателя осуществляется чаще всего с помощью полупроводниковых приборов.

Пропорциональное регулирование имеет значительные преимущества перед двухпозиционным, так как обеспечивает лучшую стабильность термостатирования. Кроме того, плавное изменение мощности нагревателя позволяет избежать последствий резкого изменения сетевой нагрузки. Система пропорционального регулирования обладает большей гибкостью и универсальностью, обеспечивает как изотермический вариант работы, так и режим программирования по любому закону возрастания температуры термостата, и поэтому широко применяется в современных хроматографах.

Температура термостата воспринимается платиновым термометром сопротивления (датчиком температуры), представляющим собой калиброванное сопротивление из тонкой платиновой проволоки, величина которого находится в строгом соответствии с температурой термостата.

Термометр сопротивления включен в одно из плеч измерительной мостовой схемы терморегулятора, в которую также входит связанный с температурной шкалой потенциометр (переменное сопротивление), задающий температуру термостата. Сигнал разбаланса мостовой схемы, зависящий от разности между заданной и фактической температурой, управляет пропорциональным терморегулятором.

При температуре термостата ниже заданной выделяемая мощность имеет максимальное значение, вызывая быстрый нагрев термостата. Когда температура термостата достигает значения на несколько градусов меньшего заданной температуры, начинается зона пропорциональности, т. е. тот интервал температуры, в котором выполняется пропорциональность выделяемой мощности разнице температур. С этого момента начинается плавное уменьшение мощности нагревателя, пока не будет достигнуто равновесие, при котором выделяемая нагревателем мощность лишь компенсирует тепловые потери термостата во внешнюю среду, не вызывая дальнейшего увеличения температуры.

В изотермическом режиме задание температуры (сопротивление потенциометра и положение шкалы задания температуры) остается постоянным. При программировании заданная

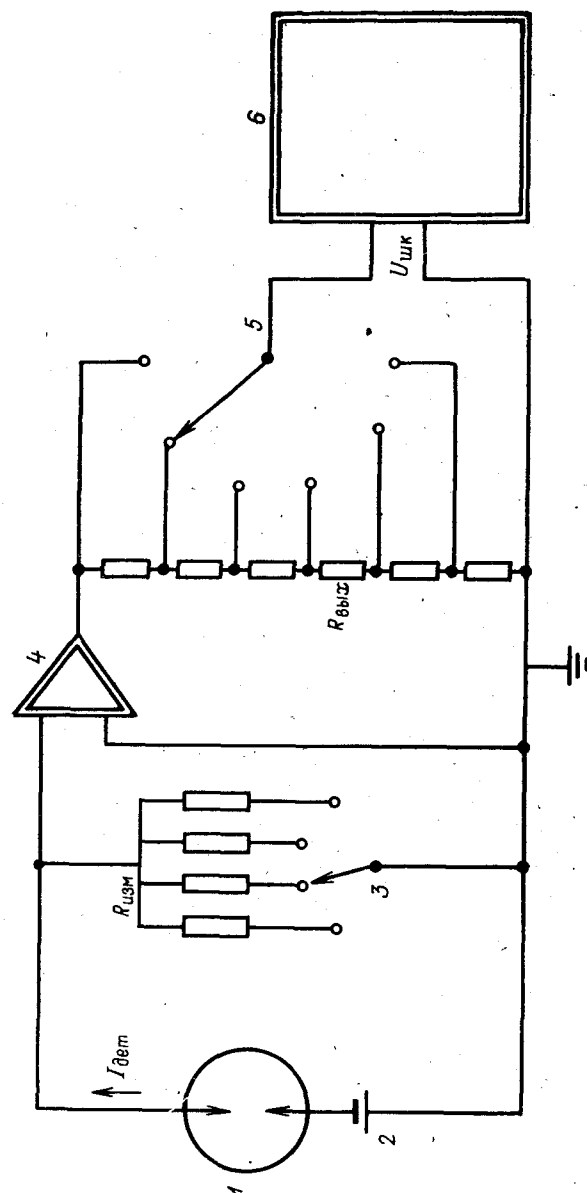


Рис. 35. Схема регистрации сигнала ионизационных детекторов: 1 — детектор; 2 — источник питания детектора; 3 — переключатель входных измерительных сопротивлений; 4 — усилитель; 5 — переключатель выходного делителя; 6 — регистратор

температура меняется по выбранному закону (чаще всего по линейному) программатором, осуществляющим с помощью электродвигателя изменение сопротивления потенциометра, задающего температуру и соответствующее изменение положения шкалы.

Задание режима повышения температуры достигается установкой соответствующего передаточного числа кинематической схемы (редуктора) или необходимой величины напряжения питания электродвигателя программатора (последний вариант используется реже).

При программировании терморегулятор следит за изменяющимся заданием температуры, поддерживая в любой момент времени в камере термостата температуру, соответствующую положению медленно вращающейся шкалы задания температуры.

## 2.6. Регистрация сигналов детекторов

Сигналы детекторов теплопроводности и плотности записываются непосредственно с помощью стандартных автоматических компенсационных потенциометров общего назначения со шкалой 1—10 мВ и временем пробега шкалы пером 0,5—1 сек. Для согласования величины сигнала со шкалой потенциометра используются прецизионные делители (аттенюаторы), составленные из точных сопротивлений, позволяющие направлять на регистрацию лишь часть сигнала детектора (деление сигнала). Обычно делители обеспечивают несколько ступеней деления (загрубления чувствительности), например 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100. Коэффициенты 2, 5, 10, 20, 50, 100 представляют собой отношения номинальных значений шкал по напряжению и часто называются множителями шкал или коэффициентами аттенюации. Общий диапазон изменения сигнала редко превышает  $10^2$ — $10^3$ .

Для регистрации сигнала ионизационных детекторов необходимо использовать усилители (электрометры), преобразующие весьма малый ток детекторов в пропорциональное напряжение, соответствующее шкале применяемого автоматического потенциометра. Наиболее жесткие требования к электрометру предъявляются при работе с ионизационно-пламенным детектором. Это связано прежде всего с необходимостью измерения токов до  $10^{-14}$  А для реализации предельной чувствительности ДИП при сравнительно широком диапазоне измеряемых ионных токов (максимальное значение тока до  $10^{-6}$  А, диапазон  $10^{-6}$  А:  $10^{-14}$  А =  $10^8$ ) и необходимостью использования высокого быстродействия детектора.

Упрощенная схема системы регистрации сигнала ионизационных детекторов показана на рис. 35. Измерение тока детектора осуществляется косвенным методом — по падению напряжения, создаваемом током на входном измерительном сопротивлении. В этом случае электрометр выполняет роль вольтметра с высоким входным сопротивлением (до  $10^{13}$  Ом). Поскольку самопишущий

потенциометр имеет узкий диапазон регистрируемых сигналов ( $10^2$  — от 1 до 100% шкалы), а измеряемые токи могут меняться в широком диапазоне, для согласования сигнала электрометра со шкалой потенциометра используется выходной делитель с диапазоном  $10^2$ — $10^3$ . Для регистрации полного диапазона токов используется, кроме того, переключение входных измерительных сопротивлений, при этом достигается расширение диапазона еще на 3—4 порядка.

Табл. 5 иллюстрирует это положение на примере электрометра, применяемого в хроматографе «Цвет-4».

Таблица 5

Диапазон значений тока ионизационных детекторов, измеряемых электрометром

| Измерительные сопротивления $R_{изм}$ , ом | Выходные напряжения $U_{шк}$ , устанавливаемые делителем, мв | Сигнал по шкале самописца, % | Измеряемые токи детектора $I_{дет}$ , а |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| $10^9$                                     | 10—1000*                                                     | 1—100                        | $1 \cdot 10^{-13}$ — $1 \cdot 10^{-9}$  |
| $10^8$                                     |                                                              |                              | $1 \cdot 10^{-12}$ — $1 \cdot 10^{-8}$  |
| $10^7$                                     |                                                              |                              | $1 \cdot 10^{-11}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  |
| $10^6$                                     |                                                              |                              | $1 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-6}$  |

Многие электрометры, в том числе электрометры, используемые в хроматографах «Цвет», имеют раздельное включение входных измерительных сопротивлений и шкал по напряжению. Поэтому для включения необходимого предела измерения (шкалы) по току, следует одним переключателем установить входное сопротивление, а другим — выходным делителем установить шкалу по напряжению, при этом измеряемый ток определяется по закону Ома:

$$I_{дет} = \frac{U_{шк}}{R_{изм}}$$

Сопротивления, составляющие делитель, имеют величины в пределах 10—1000 ом и могут быть изготовлены достаточно точно, поэтому обеспечивается соответствие действительных значений коэффициентов аттенюации своим номинальным величинам. При переключении входного сопротивления значительно сложнее добиться достаточно точного соответствия коэффициентов аттенюации своим номиналам, так как трудно изготовить точно высокоомные сопротивления ( $10^{11}$ — $10^9$  ом) и их значения могут существенно меняться со временем в процессе эксплуатации. Кро-

\* В пределах этого диапазона можно установить следующие выходные напряжения: 10, 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 мв.

ме того, переключение входных сопротивлений иногда сопровождается появлением временных шумов и непропорциональным смещением нулевой линии.

Если в процессе проведения количественного анализа необходимо изменить чувствительность электрометра, для исключения дополнительных ошибок при пересчете сигнала на другую шкалу следует избегать переключения входных сопротивлений, а пользоваться только выходным делителем. Для этого входное сопротивление должно выбираться таким, чтобы обеспечивался необходимый диапазон измеряемых токов.

Например. Для измерения токов детектора от  $5 \cdot 10^{-12}$  а до  $2 \cdot 10^{-9}$  а необходимо (см. табл. 5) включить измерительное сопротивление  $10^8$  ом и работать в пределах шкал по напряжению от 10 до 200 мв.

Довольно часто измеряемый электрометром полезный сигнал (пик), значительно меньше уровня сигнала детектора, образованного фоновым током.

Например. Необходимо измерять сигнал  $5 \cdot 10^{-11}$  а над уровнем фонового тока  $2 \cdot 10^{-9}$  а. При включении шкалы по току  $5 \cdot 10^{-9}$  а, на которой фоновый сигнал составляет 40%, измеряемый полезный сигнал соответствует 1% шкалы, т. е. практически не может быть точно измерен. Для проведения измерений на достаточно чувствительных шкалах в электрометрах предусматривается возможность подавления фонового сигнала с помощью *схемы компенсации*, дающей ток противоположный току сигнала. Схема компенсации должна обеспечивать возможность установки тока компенсации в достаточно широких пределах, необходимую плавность изменения при установке нуля и, главное, высокую стабильность установленного значения тока компенсации (изменения тока компенсации проявляются как обычные флуктуации нулевой линии). После того, как фоновый сигнал будет скомпенсирован, выбирается шкала электрометра, в которой должен регистрироваться измеряемый сигнал; для нашего примера может быть использована шкала  $1 \cdot 10^{-10}$  а, при этом сигнал ( $5 \cdot 10^{-11}$  а) составит 50% шкалы.

Схемы компенсации, включаемые в состав электрометров, обеспечивают стабилизацию тока компенсации до 0,01%. Дальнейшее улучшение стабильности достигается значительным усложнением схемы компенсации и, как правило, не применяется.

Существуют две категории электрометров: электрометры прямого усиления постоянного тока и электрометры с преобразованием тока детектора в переменный, усилением по переменному току и обратным преобразованием в постоянный сигнал (модуляция — усиление — демодуляция). Последний вариант сложнее, но позволяет получить малый уровень шума и практически исключить дрейф при высокой чувствительности электрометра. Как правило, схема электрометра представляет сочетание электромет-

рической лампы на входе и полупроводникового усилителя. Современные электрометры, специально предназначенные для использования в газовых хроматографах, обладают чувствительностью до  $1 \cdot 10^{-12}$  а на полную шкалу регистратора и весьма малым уровнем шума — до  $5 \cdot 10^{-15}$  а, при этом постоянная времени электрометра обычно не превышает 0,5 сек. Примером подобного электрометра является измеритель малых токов (ИМТ-65), устанавливаемый в хроматографах «Цвет-2», «Цвет-3» и «Цвет-6».

В хроматографах, обеспечивающих одновременную и независимую работу двух детекторов, используются два индивидуальных потенциометра или двухканальные, двухперьевые автоматические потенциометры, записывающие сигналы двух детекторов на одной ленте чернилами разного цвета.

Для регистрации и измерения сигнала могут быть использованы также интеграторы различного принципа действия, краткие сведения о которых приводятся на стр. 192.

### 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ

Промышленное изготовление лабораторных хроматографов началось в 1955 г., когда несколько американских фирм приступили к выпуску приборов для проявительной газовой хроматографии. Выпуск хроматографов в СССР начался в 1958 г. производством прибора ХТ-2, который получил относительно широкое распространение. В настоящее время в отечественной промышленности и научных исследованиях эксплуатируются более 20 типов лабораторных хроматографов отечественного производства и большое количество зарубежных приборов, изготовленных ведущими мировыми фирмами.

В табл. 6 приведены характеристики некоторых отечественных хроматографов, получивших широкое распространение, а также осваивающихся для серийного производства.

Наиболее подробно описана конструкция и основные приемы эксплуатации хроматографов «Цвет-1» и «Цвет-4». Общее знакомство с хроматографами, работающими в режиме программирования температуры колонок, дано на примере приборов «Цвет-3» и «Цвет-2». Краткое описание прибора «Цвет-6» дает представление о современном универсальном хроматографе с широкими аналитическими возможностями.

Основные характеристики, определяющие аналитические возможности некоторых современных зарубежных хроматографов, эксплуатируемых в СССР, приведены в табл. 7. Следует иметь в виду, что сведения, приведенные в этой таблице, взяты из рекламных проспектов фирм-изготовителей и представляют собой лучшие характеристики, достигаемые на этих приборах в оптимальных условиях работы.

Таблица 6

Характеристики некоторых отечественных хроматографов

| Модель хроматографа | Изготовитель                                 | Тип детектора                                              | Чувствительность детектора, %                                                                         | Интервал температур колонки, °С; стабильность термостагирования, град | Режим термостагирования колонки, скорости программирования, град/мин | Средства ввода пробы                                     | Тип газовой схемы    |
|---------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|
| УХ-2                | Завод газонализа-<br>торов, г. Выру,<br>ЭССР | Кагарометр<br>ДИП                                          | $2 \cdot 10^{-3}$<br>$1 \cdot 10^{-4}$                                                                | $40-270$ ; $\pm 0,5$                                                  | Изотермиче-<br>ский                                                  | Два испа-<br>рителя                                      | Двухколо-<br>ночная  |
| ЛХМ-7А              | Завод «Мос-<br>нефтекип»                     | Кагарометр<br>ДИП                                          | $2 \cdot 10^{-3}$<br>$2 \cdot 10^{-5}$                                                                | $50-300$ ; $\pm 0,5$                                                  | Программный<br>от 0,5 до 15                                          | Газовый<br>кран, два<br>испарителя                       | Одноколо-<br>ночная  |
| ЛХМ-8МД             | Завод «Мос-<br>нефтекип»                     | Кагарометр<br>ДИП                                          | $5 \cdot 10^{-3}$<br>$5 \cdot 10^{-6}$                                                                | $35-300$ ; $\pm 0,2$                                                  | Программный<br>до 25                                                 | Газовый<br>кран, два<br>испарителя                       | Двухколоноч-<br>ная  |
| Цвет-1              | Дзержин-<br>ский филиал<br>ОКБА              | Кагарометр<br>двойной<br>ДИП                               | $1 \cdot 10^{-2}$<br>$1 \cdot 10^{-4}$                                                                | $50-300$ ; $\pm 0,5$                                                  | Изотермиче-<br>ский                                                  | Газовый<br>кран, испа-<br>ритель                         | Одноколо-<br>ночная  |
| Цвет-2              | Дзержин-<br>ский филиал<br>ОКБА              | ДИП двой-<br>ной                                           | $5 \cdot 10^{-6}$                                                                                     | $50-400$ ; $\pm 0,2$                                                  | Программный<br>от 1 до 40                                            | Газовый<br>кран, два<br>испарителя                       | Двухколоноч-<br>ная  |
| Цвет-3              | Дзержин-<br>ский филиал<br>ОКБА              | Кагарометр<br>ДИП                                          | $1 \cdot 10^{-3}$<br>$5 \cdot 10^{-6}$                                                                | $50-400$ ; $\pm 0,2$                                                  | Программный<br>от 1 до 8                                             | Газовый<br>кран, два<br>испарителя                       | Двухколоноч-<br>ная  |
| Цвет-4              | Дзержин-<br>ский филиал<br>ОКБА              | Кагарометр<br>двойной<br>ДИП                               | $5 \cdot 10^{-3}$<br>$2 \cdot 10^{-5}$                                                                | $50-300$ ; $\pm 0,2$                                                  | Изотермиче-<br>ский                                                  | Газовый<br>кран, два<br>испарителя                       | Двухколоноч-<br>ная  |
| Цвет-6              | Дзержин-<br>ский филиал<br>ОКБА              | Кагарометр<br>ДИП<br>двойной<br>ДЭЗ (плото-<br>ный)<br>ТИД | $1 \cdot 10^{-3}$<br>$5 \cdot 10^{-6}$<br>$1 \cdot 10^{-7}$<br>$1 \cdot 10^{-6}$<br>$1 \cdot 10^{-2}$ | $50-400$ ; $\pm 0,2$                                                  | Программный<br>от 1 до 20                                            | Газовый<br>кран, два<br>испарителя,<br>микропипет-<br>ка | Многоколо-<br>ночная |



Таблица 7

## Характеристики некоторых зарубежных хроматографов

| Тип хроматографа      | Фирма, страна     | Тип детектора                              | Интервал температур колонки, °С; стабильность термостатирования, град | Режим термостатирования колонки |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Модель 452            | Perkin-Elmer США  | Катарометр, ДИП, аргонный, ДЭЗ (третий)    | 40—225; $\pm 0,05$                                                    | Изотермический                  |
| Модель 900            | Perkin-Elmer США  | Катарометр, ДИП двойной, ДЭЗ (никель), ТИД | 65—400; $\pm 0,05$                                                    | Программный                     |
| Серия 104, Модель 104 | Rye-Unicam Англия | ДИП двойной                                | 50—450; $\pm 0,05$                                                    | Программный                     |
| Модель R              | Rye-Unicam Англия | ДИП двойной, катарометр, ДЭЗ (никель), ТИД | 50—400; $\pm 0,05$                                                    | Программный                     |
| Fractovar GT-200      | Carlo-Erba Италия | ДИП двойной, катарометр, ДЭЗ, ТИД          | 50—450                                                                | Программный                     |
| Модель F-6            | Hitachi Япония    | ДИП, катарометр                            | 60—400                                                                | Программный                     |
| Модель G-8            | Janaco Япония     | ДЭЗ, аргонный, радиодетектор               | 40—440; $\pm 0,1$                                                     | Программный                     |

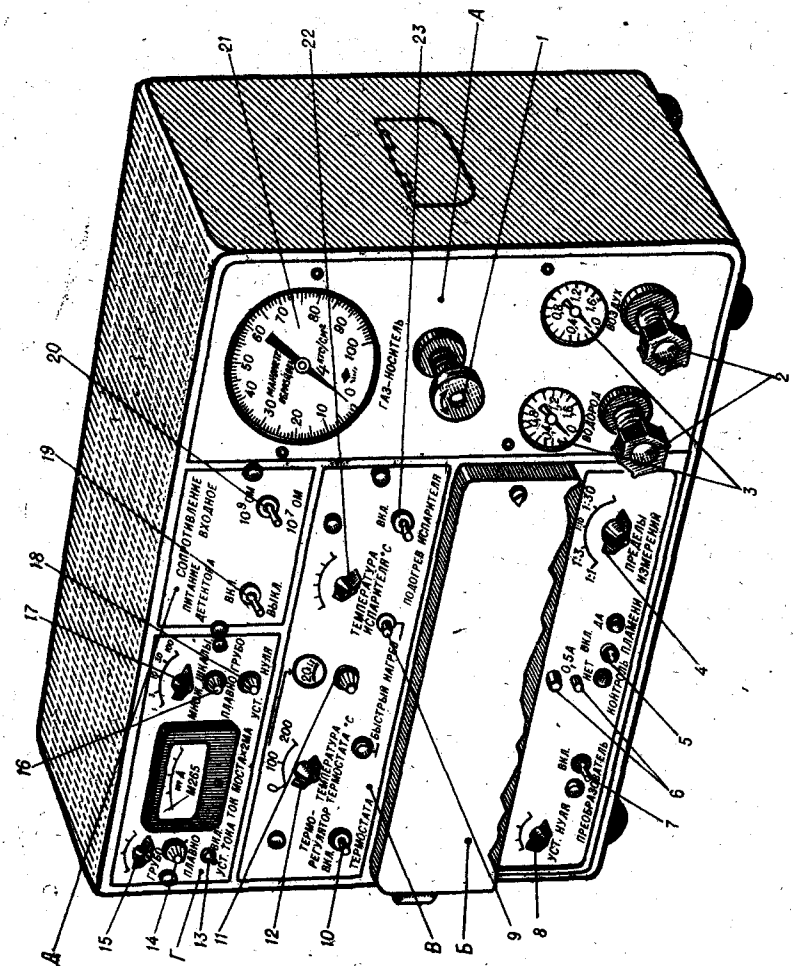
## 3.1. Хроматограф «Цвет-1»

Хроматограф «Цвет-1» один из первых выпускаемых серийно отечественных приборов, показавших высокие эксплуатационные качества. Прибор может быть использован для количественного и качественного анализа смесей органических и неорганических соединений с температурами кипения до 400°С. Благодаря своей универсальности, надежности и стабильности работы хроматограф «Цвет-1» получил широкое распространение в контрольно-аналитических и исследовательских лабораториях.

Прибор укомплектован двумя детекторами — ионизационно-пламенным и теплопроводности (катарометр) и рассчитан на работу с набивными и капиллярными колонками в изотермическом режиме (50—300°С).

В состав хроматографа входят блок управления, термостат и самопишущий потенциометр.

Рис. 36. Блок управления хроматографа «Цвет-1»:



1 — вентиль тонкой регулировки линии газа-носителя; 2 — регуляторы давления на линиях водорода и воздуха; 3 — манометры линии водорода и воздуха; 4 — переключатель пределов измерения сигнала конизационно-пламенного детектора; 5 — тумблер включения системы автоматического контроля пламени; 6 — предохранитель конизационно-пламенного детектора; 7 — тумблер включения усилителя конизационно-пламенного детектора; 8 — регулятор установки нулевого сигнала конизационно-пламенного детектора на шкале пишущего потенциометра; 9 — кнопка включения дополнителя нагревателей термостата; 10 — тумблер включения терморегулятора; 11 — регулятор пламенной установки температуры термостата; 12 — переключатель ступенчатых интервалов установки температуры термостата; 13 — тумблер включения питания моста катарометра; 14 — регулятор пламенной установки тока моста катарометра; 15 — переключатель грубой установки тока моста катарометра; 16 — регулятор нулевой установки нулевого сигнала на шкале пишущего потенциометра; 17 — переключатель пределов измерения сигнала катарометра; 18 — регулятор грубой установки нулевого сигнала катарометра на шкале пишущего потенциометра; 19 — тумблер включения питания конизационно-пламенного детектора; 20 — тумблер переключения входных сигналов усилителя сигнала конизационно-пламенного детектора; 21 — записно-пламенный детектор; 22 — манометр линии газа-носителя; 23 — переключатель установки температуры испарителя; тумблер включения нагрева испарителя.



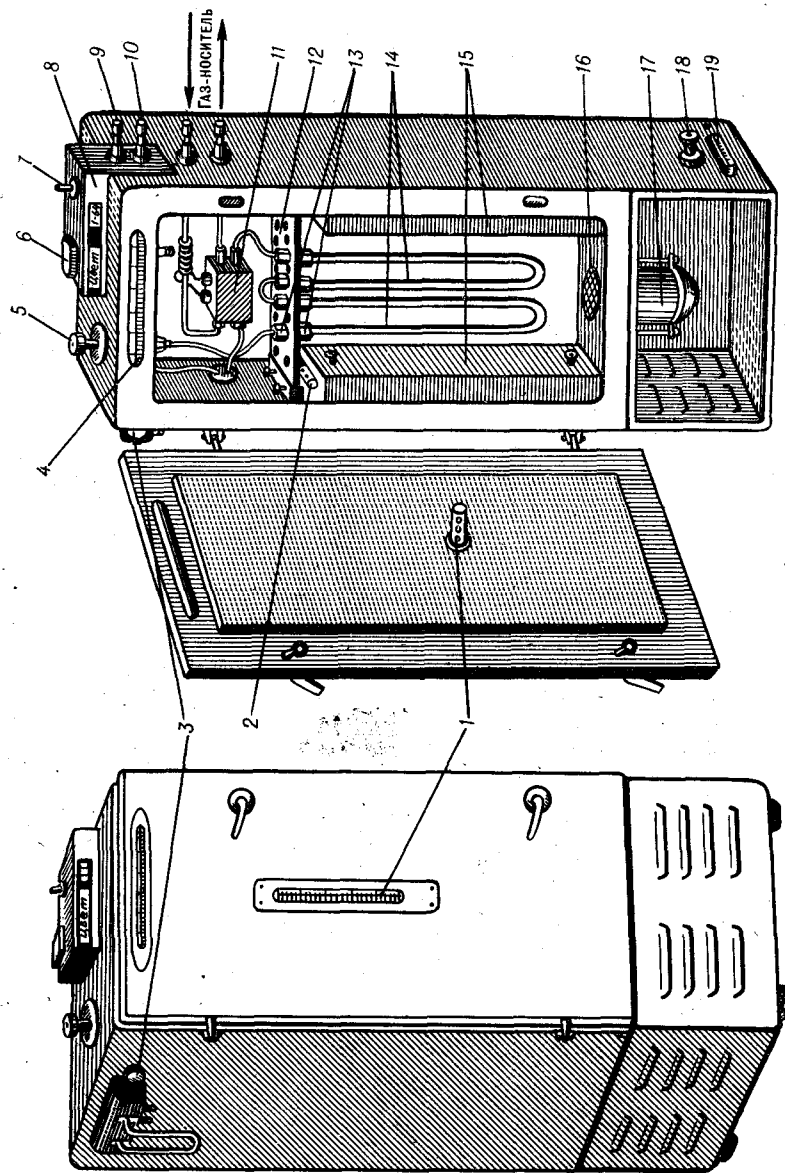


Рис. 37. Термостат хроматографа «Цвет-1»:

1 — термометр термостата; 2 — датчик температуры; 3 — платиновый термометр сопротивления; 4 — термометр испарителя; 5 — головка испарителя; 6 — ячейка ионизационно-пламенного детектора; 7 — тумблер включения за- жигательного элемента (см. сноску стр. 97); 8 — декоративный кожух ионизационно-пламенного детектора; 9 — входной шту- чер воздушной линии ионизационно-пламенного детектора; 10 — входной штуцер водородной линии ионизационно-пламенного детек- тора; 11 — катарометр; 12 — плата крепления колонок; 13 — штуцера крепления хромотографических колонок и соединительных га- зовых линий; 14 — хромотографические колонки; 15 — кожух, закрывающий нагреватель термостата; 16 — защитная сетка вентилятора; 17 — вентилятор; 18 — разъем кабеля, соединяющего тер- мостат с блоком управления;

Блок управления (рис. 36) состоит из блока подготовки газов (А), усилителя сигнала ионизационно-пламенного детектора (высокоомного преобразователя ПВ-2М) (Б), терморегулятора (В), блоков питания катарометра (Г) и ионизационно-пламенного де- тектора (Д).

В качестве регистрирующего прибора используются электрон- ные самопишущие потенциометры типа ЭПП-09 или КСП-4 со шкалой 10 мВ.

Термостат (рис. 37), воздушный с принудительной циркуля- цией, выполнен в виде вертикального шкафа. Пространство меж- ду внутренней камерой, изготовленной из листового алюминия, и наружным стальным кожухом для снижения потерь тепла заполнено стекловатой.

### 3.1.1. Газовая схема

Водород, воздух (питающие ионизационно-пламенный детек- тор) и газ-носитель (чаще всего азот или гелий) под давлением 2,5—3 атм подводятся к блоку подготовки газов\*, который со- стоит из трех отдельных линий газа-носителя, водорода и воздуха (рис. 38).

Линия газа-носителя в блоке подготовки газов состоит из вентиля тонкой регулировки 1, образцового манометра 2 и филь- тра 5. Вентиль тонкой регулировки иглочатого типа служит для плавного регулирования давления газа-носителя на входе в колон- ку. Давление газа-носителя на входе в разделительную колонку измеряется образцовым манометром. Очистка газа-носителя от примесей осуществляется фильтром, заполненным мелкопористым силикагелем или активированным углем.

Из блока подготовки газов по вакуумному шлангу, газ-носи- тель поступает сначала в находящийся в термостате (см. рис. 39) змеевик 1 для предварительного нагрева до температуры термо- стата, а затем проходит последовательно через сравнительную камеру катарометра 2, газовый кран-дозатор 3, испаритель 4 и далее поступает в разделительную колонку 5.

Линия водорода (рис. 38) состоит из регулятора давления 3, манометра 4, фильтра 5 и иглочатого дросселя 6. Расход газа на выходе водородной линии из панели подготовки газов опреде- ляется давлением водорода после регулятора и настройкой игло- чатого дросселя. Настройка дросселя на определенные пределы расхода производится в соответствии с прилагаемым к прибору графиком расход-давление.

\* Линия газа-носителя этого хроматографа рассчитана на питание от индивидуального баллона, т. е. давление газа на входе в блок подготовки газов должно поддерживаться строго постоянным. Изменение давления перед вентилем тонкой регулировки (рис. 38) приведет к изменению рас- хода газа-носителя. При необходимости питания газом-носителем от одно- го баллона нескольких хроматографов рекомендуется на каждом из них перед вентилем тонкой регулировки установить дополнительный регуля- тор давления и манометр (см. рис. 9).

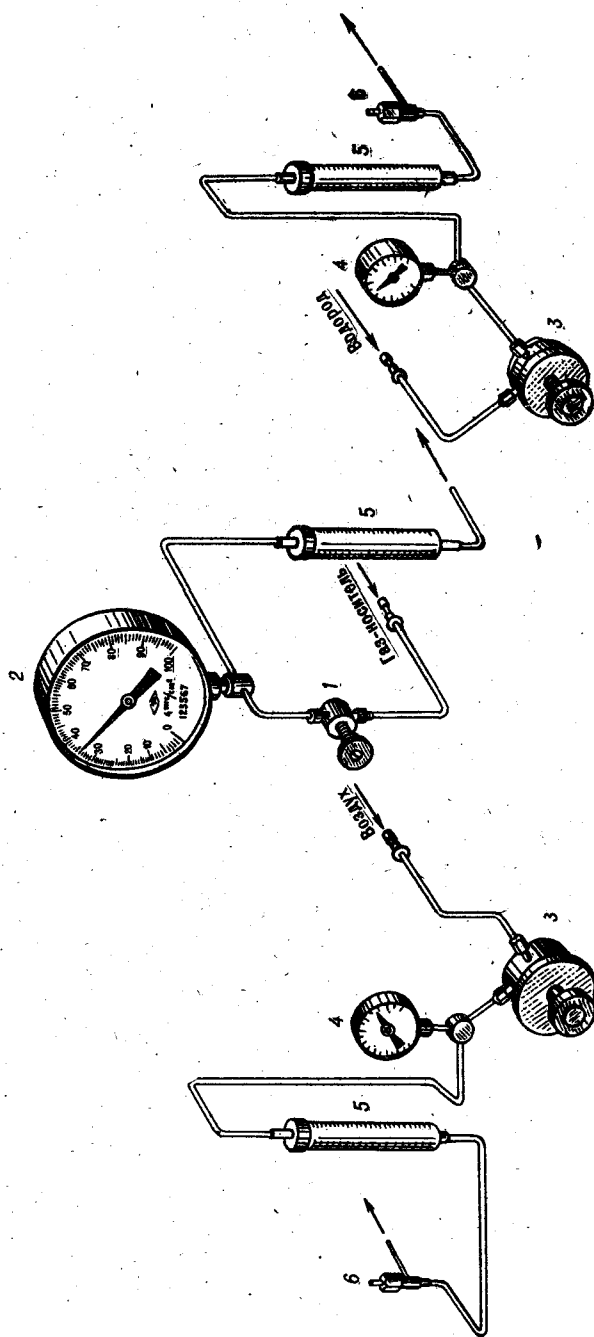


Рис. 38. Схема блока подготовки газов хроматографа «Цвет-1»:

1 — вентиль тонкой регулировки; 2 — образцовый манометр; 3 — регулятор давления; 4 — технический манометр; 5 — фильтр; 6 — вентиль.

Выход водородной линии из блока подготовки газов с помощью вакуумного планга соединяется со штуцером водородной линии ионизационно-пламенного детектора на термостате (см. рис. 37). Таким образом, из блока подготовки газов стабилизированный поток водорода после смешения с газом-носителем, выходящим из колонки, поступает в ячейку ионизационно-пламенного детектора.

Линия воздуха аналогична водородной за исключением того, что регулятор давления имеет отверстие для сброса давления при закрывании регулятора\*. Стабилизированный поток воздуха подается в детектор для поддержания горения водорода.

Наличие в хроматографе двух типов детекторов, а также набивных и капиллярных колонок позволяет работать в различных вариантах, составляя схемы в зависимости от характера поставленной аналитической задачи.\*\*

1. Схема работы с набивной колонкой и катарометром (рис. 39, а). Для работы по этой схеме выход набивной колонки 5 соединяется с измерительной ячейкой катарометра 6, из которой газ через линию сброса поступает в атмосферу.

2. Работа с набивной колонкой и ионизационно-пламенным детектором (рис. 39, б). В этом случае выход колонки 5 присоединяется к ячейке ионизационно-пламенного детектора 7, из которой газ поступает к атмосфере.

3. При работе с капиллярной колонкой (рис. 39, в) начало колонки вводится непосредственно в выходной штуцер испарителя 4, а конец ее — в ячейку ионизационно-пламенного детектора 7. С помощью тройника испарителя деление потока газа-носителя осуществляется таким образом, что меньшая часть введенной пробы узким фронтом попадает в капиллярную колонку 5, а большая часть сбрасывается в атмосферу. Соотношение их регулируется с помощью вентили 8.

4. Схемы работы с набивной колонкой при одновременном использовании двух детекторов. Возможны два варианта соединения детекторов — последовательное и параллельное.\*\*\* На рис.

\* При ремонте или выходе из строя регулятора давления необходимо следить за тем, чтобы воздушный регулятор не был установлен на водородную линию.

\*\* Ниже приводятся наиболее распространенные варианты газовых схем. Однако при необходимости могут быть собраны и другие схемы, предусматривающие, например, одновременное использование насадочной и капиллярной колонок и двух детекторов и др.

\*\*\* Следует иметь в виду, что при последовательном соединении оба детектора регистрируют одно и то же количество вещества, введенное в испаритель, но за счет прохождения через ячейку катарометра до попадания в ионизационно-пламенный детектор происходит дополнительное размывание компонентов анализируемой смеси. Параллельное соединение устраняет дополнительное размывание полос перед ионизационно-пламенным детектором, при этом через каждый детектор будет проходить лишь часть введенной пробы, в соответствии с делением потока после колонки.

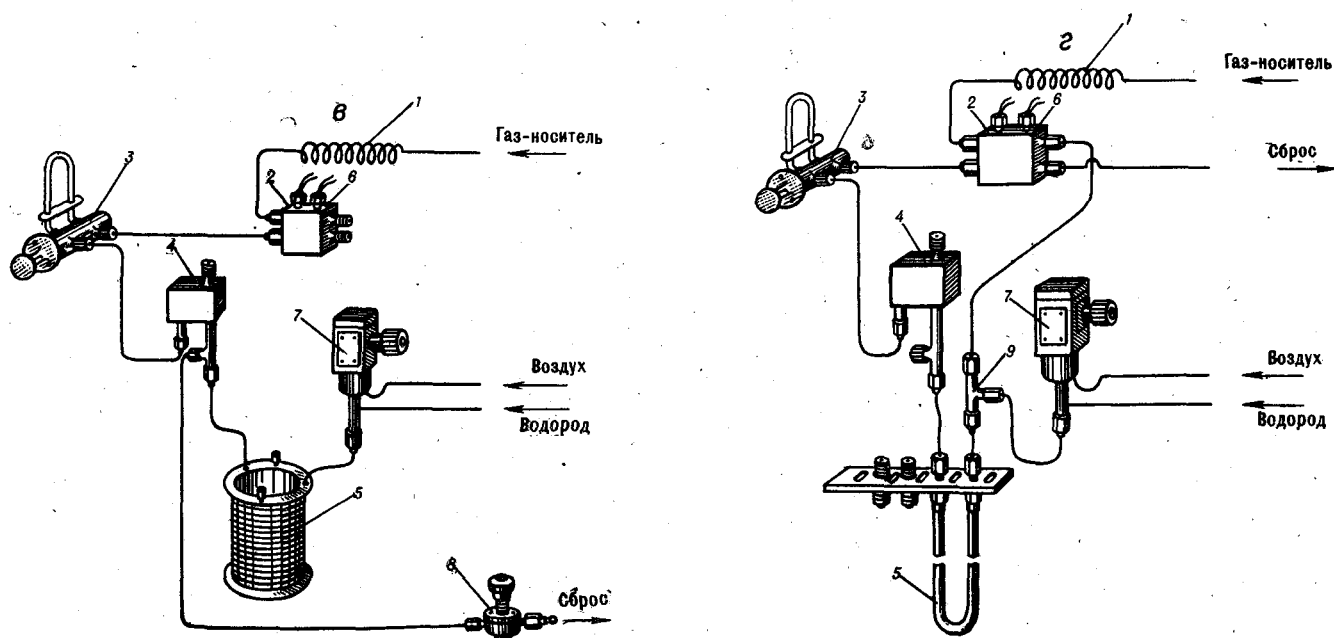
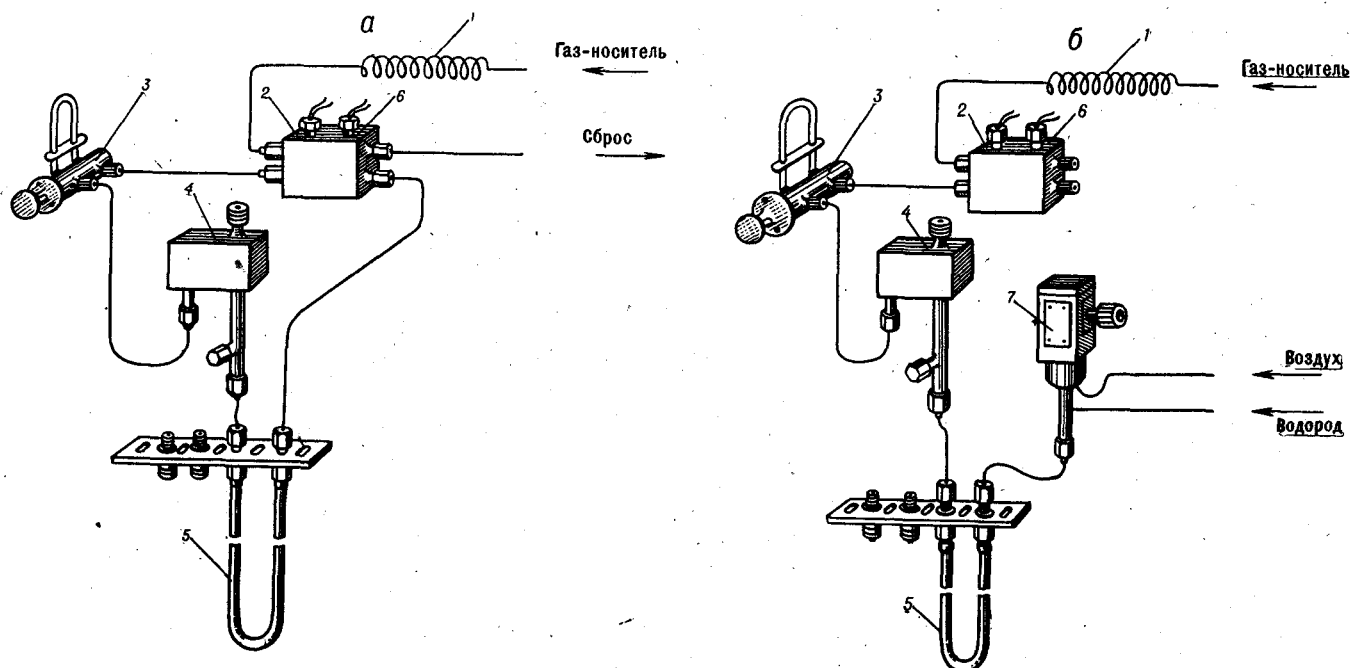


Рис. 39. Газовая схема хроматографа «Цвет-1»:

а — с набивной колонкой и катарометром; б — с набивной колонкой и ионизационно-пламенным детектором; в — с капиллярной колонкой; г — с набивной колонкой и одновременным использованием двух детекторов, соединенных параллельно.  
 1 — змеевик; 2 — сравнительная камера детектора теплопроводности; 3 — газовый кран-дозатор; 4 — испаритель; 5 — хроматографическая колонка; 6 — измерительная камера детектора теплопроводности; 7 — ионизационно-пламенный детектор; 8 — вентиль тонкой регулировки линии сброса; 9 — делитель потока.

39, а представлен второй вариант. К выходу колонки присоединяется тройник 9, разделяющий поток газа на две части, каждая из которых направляется в детектор. Соотношение деления потока газа из колонки в этом случае регулируется длиной и диаметром трубок, подводящих газ к детекторам.

### 3.1.2. Колонки

Набивные колонки изготавливаются из нержавеющей стали в виде U-образных секций внутренним диаметром 4 мм, длиной

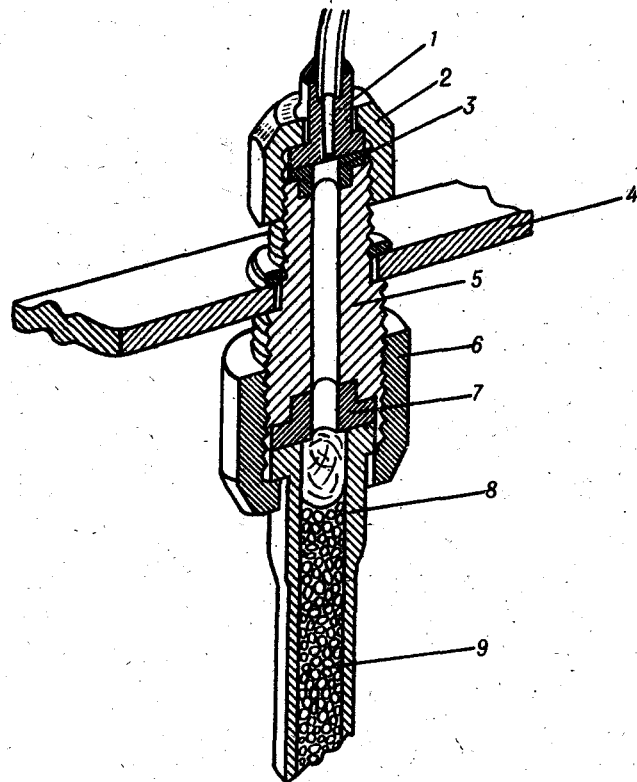


Рис. 40. Схема присоединения набивной колонки:

1 — штуцер соединительной линии; 2 — накидная гайка штуцера соединительной линии; 3, 7 — алюминиевые прокладки; 4 — плата крепления колонок; 5 — штуцер платы крепления колонок; 6 — накидная гайка колонки; 8 — штуцер колонки; 9 — колонка.

1, 2 и 3 м. В термостат одновременно устанавливается не более двух секций, последовательным соединением которых можно увеличить колонки до 6 м.

Набивные колонки крепятся к штуцерам (рис. 40), смонтированным на выдвижной плате термостата. Герметичность соединений колонок со штуцерами достигается с помощью алюминиевых прокладок.

Капиллярные колонки длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25—0,3 мм намотаны на алюминиевый каркас, который укрепляется под платой термостата в специальных прорезях. Концы капиллярных колонок вводятся непосредственно в испаритель и детектор. Для уплотнения соединений применяются прокладки из фторопласта или термостойкой силиконовой резины.

### 3.1.3. Ввод пробы

В приборе предусмотрены два варианта ввода пробы: жидкие пробы вводятся микрошприцами на 1 или 10 мкл через испаритель, газовые — с помощью штокового газового крана или медицинскими шприцами типа «Рекорд» через испаритель.

Испаритель (рис. 41) имеет небольшой непродуваемый объем, заключенный между термостойким резиновым уплотнением 3 и боковым горизонтальным каналом 4 подвода газа-носителя. Поэтому иглу шприца следует вводить возможно глубже (не менее, чем на 40 мм). Роль делителя пробы при необходимости ее значительного уменьшения (при работе с капиллярными колонками) выполняет тройник штуцера испарителя 6, один из отводов которого соединяется с линией сброса.

Газовый кран-дозатор (см. рис. 11) имеет дозирующие трубки объемом 0,5, 1, 2, 5 и 10 мл; точное значение

объема, измеренное индивидуально, выбито на планке каждой дозирующей трубки. Воспроизводимость при работе с газовым краном, как правило, не хуже 1—1,5%. Ухудшение воспроизводимости обычно связано с износом колец крана. В этом случае кран следует разобрать, промыть, поставить новые кольца

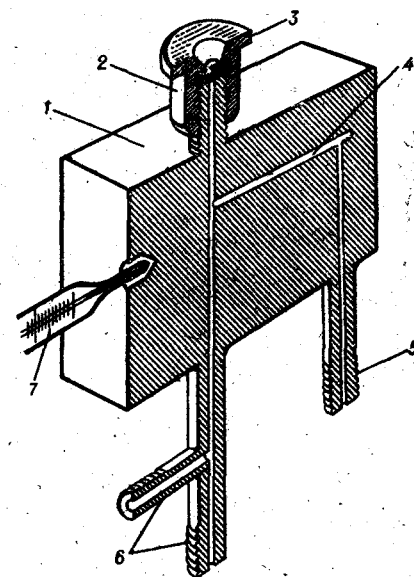


Рис. 41. Испаритель хроматографа «Цвет-1»:

1 — корпус; 2 — прижимная гайка; 3 — термостойкое уплотнение; 4 — горизонтальный канал; 5 — штуцер входа газа-носителя; 6 — штуцер выхода газа-носителя; 7 — термометр.

и слегка смазать специальной смазкой (например, апиэзоном). После включения крана в газовую схему необходимо проверить ее герметичность.

При дозировании газов из медицинского шприца в испаритель требуемое количество анализируемого образца меньше, чем при использовании крана-дозатора. Однако точность введения объема из шприца значительно ниже, чем из крана-дозатора.

### 3.1.4. Детектирование по теплопроводности

Система детектирования по теплопроводности состоит из катарометра (см. рис. 37, 11) и стабилизированного блока питания (см. рис. 36, Г).

В приборе используется двухплечевой катарометр с проточными камерами. Чувствительные элементы выполнены в виде спиралей из вольфрамовой проволоки диаметром 0,02 мм. Сопротивления их (около 25 ом) подбираются одинаковыми с точностью до десятой доли ома. Катарометр помещен в термостат вместе с колонками и работает при температуре, необходимой для разделения анализируемой смеси.

Ток измерительного моста детектора устанавливается и контролируется по миллиамперметру, расположенному на передней панели блока питания. Максимальная чувствительность катарометра достигается при наибольшем токе моста, величина которого ограничивается природой газа-носителя и температурой термостата (табл. 8). Работа при максимально допустимом токе моста значительно сокращает срок службы чувствительных элементов. Поэтому, если не требуется получить наивысшую чувствительность катарометра, ток моста устанавливают по крайней мере на 50 ма меньше предельного значения.

Таблица 8

Зависимость величины максимально допустимого тока питания катарометра от температуры термостата и природы газа-носителя

| Температура термостата, °С | Максимально допустимый ток, ма |             |
|----------------------------|--------------------------------|-------------|
|                            | гелий, водород                 | азот, аргон |
| 50                         | 350                            | 200         |
| 100                        | 300                            | 180         |
| 150                        | 250                            | 150         |
| 200                        | 200                            | 130         |
| 250                        | 170                            | 115         |
| 300                        | 150                            | 100         |

В блоке питания катарометра смонтированы измерительный мост и полупроводниковый стабилизатор напряжения.

При включении тумблера 13 (см. рис. 36) на чувствительные элементы катарометра подается ток около 50 ма. Переключатель 15 изменяет ток моста скачкообразно, а регулятор 14 позволяет установить необходимое точное значение. Регуляторы 16 и 18 предназначены для балансировки мостовой схемы, т. е. грубой и плавной установки исходного положения пера самописца. Сигнал детектора подается на потенциометр непосредственно или через делитель, позволяющий уменьшать этот сигнал в 3, 10, 30 или 100 раз (это равносильно записи сигнала в шкалах 10, 30, 100, 300 или 1000 мв при использовании потенциометра со шкалой 10 мв). Делитель управляется переключателем 17.

### 3.1.5. Детектирование по ионизации в пламени водорода

Система детектирования по ионизации продуктов сгорания органических веществ в пламени водорода включает ячейку ионизационно-пламенного детектора (рис. 42), блок питания детектора (см. рис. 36, Д) и усилитель ионизационного тока — высокоомный преобразователь с системой автоматического контроля и зажигания пламени (рис. 36, Б).

Ячейка ионизационно-пламенного детектора вместе с газоподводящими линиями выполнена в виде отдельного блока (рис. 42). В корпусе 1, сделанном из нержавеющей стали, смонтированы измерительные электроды. Одним электродом служит горелка 2, изолированная от корпуса фторопластовой втулкой 3. Вторым электродом (коллектором) 9 является свернутая в горизонтальную петлю нихромовая проволока, которая тщательно изолирована от корпуса ячейки и закреплена в разъеме 8. С помощью этого разъема электрод-коллектор соединяется с кабелем, передающим сигнал от детектора к усилителю.

На корпусе ячейки детектора смонтированы также нихромовая спираль 5 и термopара 6, которые служат для зажигания и автоматического контроля наличия пламени. Смесь водорода и газа-носителя из колонки поступает в центральный штуцер 4, а воздух подается непосредственно в ячейку через отверстия в дне.

Для предотвращения конденсации образующихся при горении паров воды и сокращения времени выхода хроматографа на рабочий режим ячейки обогревается с помощью прикрепленного к ее корпусу нагревательного элемента.

Блок питания детектора (см. рис. 36, Д) имеет на передней панели два тумблера: «питание детектора» 19 и «сопротивление входное» 20. При включении тумблера «питание детектора» на электроды ионизационно-пламенного детектора подается стабилизированное напряжение 200 в. Тумблер «сопротивление входное» предназначен для включения в цепь измерения сигнала детектора

одного из двух высокоомных сопротивления ( $10^7$  или  $10^9$  ом).

Высокоомный преобразователь (см. рис. 36, Б) предназначен для усиления и измерения ионного тока, образующегося при ионизации продуктов горения органических веществ в пламени водорода.

Принцип действия усилителя состоит в измерении малых токов по падению напряжения на входном измерительном сопротивлении.

Это падение напряжения преобразуется в переменное напряжение, усиливается до необходимого уровня, затем производится обратное преобразование усиленного сигнала в постоянное напряжение. Выходной сигнал, регистрируемый потенциометром, снимается с делителя, управляемого переключателем 4,

расположенного на панели высокоомного преобразователя (рис. 36, Б). Этот делитель позволяет направлять на регистрацию либо полный сигнал (положение переключателя 4 1:1, шкала по напряжению 10 мВ), либо его часть кратную множителям 1:3, 1:10, 1:30, 1:100 (шкалы по напряжению соответственно 30, 100, 300 и 1000 мВ). Для установки требуемой чувствительности регистрации необходимо установить входное сопротивление и шкалу по напряжению (табл. 9).

Зажигание и контроль наличия пламени осуществляется следующим образом.

При включении зажигательного элемента на спираль 5 (см. рис. 42) в детекторе подается напряжение, и одновременно на панели преобразователя загорается красная сигнальная лампочка. Как только вспыхивает пламя водорода, температура вблизи горелки повышается, э. д. с., развиваемая термопарой 6, увели-

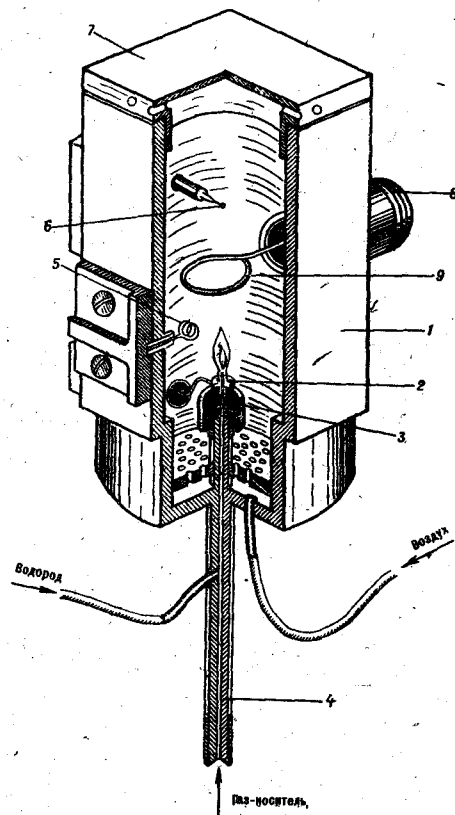


Рис. 42. Ячейка ионизационно-пламенного детектора хроматографа «Цвет-1»:

1 — корпус; 2 — горелка; 3 — фторопластовая втулка; 4 — центральный штуцер; 5 — зажигательный элемент; 6 — термопара; 7 — крышка корпуса; 8 — высокоомный разъем; 9 — электрод-коллектор.

Таблица 9

Зависимость пределов измерения по току высокоомного преобразователя от его шкалы по напряжению и величин входного сопротивления

| Множитель пределов измерения | Пределы измерения по напряжению, мВ | Пределы измерения по току, а    |                                 |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                              |                                     | входное сопротивление $10^9$ ом | входное сопротивление $10^7$ ом |
| 1                            | 0—10                                | 0— $10^{-11}$                   | 0— $10^{-9}$                    |
| 3                            | 0—30                                | 0— $3 \cdot 10^{-11}$           | 0— $3 \cdot 10^{-9}$            |
| 10                           | 0—100                               | 0— $10^{-10}$                   | 0— $10^{-8}$                    |
| 30                           | 0—300                               | 0— $3 \cdot 10^{-10}$           | 0— $3 \cdot 10^{-8}$            |
| 100                          | 0—1000                              | 0— $10^{-9}$                    | 0— $10^{-7}$                    |

чивается, и специальное реле выключает питание спирали и красную лампочку, при этом на панели преобразователя загорается зеленая (правая) сигнальная лампочка.

Следует иметь в виду, что иногда (при очень маленьком пламени) автоматическое выключение зажигательного элемента не происходит, так как термопара не нагревается до необходимой температуры. Это может быть при работе с капиллярными колонками на малых расходах газа-носителя и водорода. В таком случае следует отключить зажигательный элемент дополнительным тумблером 7\* (см. рис. 37), смонтированным на декоративной крышке ячейки ионизационно-пламенного детектора. Если этого не сделать, сигнал детектора будет неустойчивым за счет эмиссии электронов с раскаленной поверхности зажигательного элемента. Отключить зажигательный элемент тумблера 5 (см. рис. 36) на панели преобразователя нельзя, так как при этом выключается нагревательный элемент ячейки детектора.

### 3.1.6. Запись сигналов детекторов

Самопишущий потенциометр подключается с помощью экранированного кабеля к имеющемуся на задней стенке блока управления разъему, обозначенному «ЭПП-09 основной». Переключение с одного детектора на другой осуществляется тумблером «ион.-пл. — по темп.». Полярность (направление движения пера) самописца при работе с катарометром можно изменить тумблером, расположенным на задней стенке блока управления.

При одновременной работе с двумя детекторами сигнал катарометра записывается на дополнительном самопишущем потен-

\* Конструкцией прибора наличие этого тумблера не предусмотрено, он устанавливается при необходимости работы на малых расходах водорода или неисправности системы автоматического контроля пламени.

пиометре (подключенном через разъем с обозначением «ЭПП-09 дополнительный»), а сигнал ионизационно-пламенного детектора — на основном потенциометре.

### 3.1.7. Система терморегулирования

Установка и автоматическое поддержание заданной температуры термостата осуществляется полупроводниковым терморегулятором релейного типа (см. рис. 36, В). В качестве датчика температуры используется платиновый термометр сопротивления 2 (см. рис. 37), расположенный в термостате над левой секцией нагревателей. Постоянство температуры термостата после выхода на рабочий режим автоматически поддерживается с точностью  $\pm 0,5$  град.

Весь диапазон регулируемых температур разбит на три ступенчатых интервала, задаваемых переключателем 12 (см. рис. 36). В первом положении переключателя, обозначенном цифрой «0», по шкале регулятора 11, имеющей градуировку 0—100°C с ценой наименьшего деления 2°C, может быть задана температура от 50 до 100°C. Во втором положении переключателя, обозначенном «100», регулятором 11 может быть задана температура от 100 до 200°C. В третьем положении переключателя «200», по шкале регулятора 11 может быть установлена температура от 200 до 300°C.

В зависимости от требуемой температуры включается определенное количество секций нагревателей на боковых стенках термостата. Для быстрого подогрева термостата имеются дополнительные нагреватели, включение которых осуществляется кнопкой «быстрый нагрев» 9 после установки требуемой температуры переключателем 12 и регулятором 11. При достижении заданной температуры дополнительные нагреватели отключаются автоматически.

В блок терморегулятора входит также автотрансформатор, с отводов которого через тумблер 23 и переключатель «температура испарителя» 22 подается напряжение на нагреватель, обеспечивающий превышение температуры испарителя над температурой термостата.

### 3.1.8. Подготовка прибора к работе

1. Проверить наличие необходимых для работы газов, открыв вентили на линиях, подводящих эти газы к прибору, и соответствующие регуляторы на панели подготовки газов, при этом манометры на каждой из линий должны показать давление.\* Для

\* На линии газа-носителя манометр будет регистрировать давление только при подключенной к испарителю колонке.

устойчивой работы прибора, давление в линиях должно быть 2—3 атм. Проверив наличие газов, закрыть регуляторы на панели подготовки газов.

2. В зависимости от конкретной аналитической задачи выбрать газовую схему (см. рис. 39) и собрать ее, присоединив колонку и трубки, соединяющие колонку с испарителем и детектором. Установив колонку, проверить, не задевает ли она кожух термометра при закрывании дверцы термостата.

Измерение расхода газа-носителя в процессе работы с ионизационно-пламенным детектором невозможно. Поэтому, собирая газовую схему с ионизационно-пламенным детектором, выход набивной колонки следует сначала присоединить к выходному штуцеру линии сброса газа-носителя (см. рис. 37) для построения калибровочного графика давление-расход. По этому графику в процессе работы можно будет устанавливать нужную скорость газа. Калибровочный график надо строить при рабочей температуре колонки, так как с изменением температуры меняется ее сопротивление. К ионизационно-пламенному детектору выход колонки присоединяется после построения калибровочного графика (см. раздел «включение прибора»). Калибровку капиллярной колонки можно производить при комнатной температуре.

После сборки газовой схемы необходимо проверить ее герметичность при давлении в замкнутой системе около 2 атм.

Если схема не герметична, то места утечки газа можно найти нанесением мыльной пленки. В первую очередь следует проверить герметичность крепления колонки, затем соединение трубок, подводящих газ к детектору, газовому крану, испарителю и колонке. При герметичности указанных соединений проверить, нет ли течи в газовом кране и уплотнительной резинке в головке испарителя.

Обнаруженные места течи в соединениях колонки и газораспределительных трубках следует устранить осторожным подтягиванием накидных гаек или сменой уплотняющей алюминиевой прокладки. При подтягивании накидных гаек в газораспределительных трубках необходимо штуцера этих трубок придерживать специальным ключом. Негерметичность уплотнительной резинки испарителя устраняется подтягиванием прижимного колпачка или заменой резинки. Течи в газовом дозаторе можно ликвидировать, заменив резиновые кольца штока крана.

После проверки и достижения герметичности газовой схемы снять заглушку с выходного штуцера.

### 3.1.9. Включение прибора

Проверить наличие заземления термостата, блока управления, самопишущего потенциометра и положение тумблеров на панелях блока управления, которые должны быть выключены. Включить силовой кабель в сеть (220 в).



Порядок включения прибора зависит от типа детектора, с которым необходимо работать.

*Порядок включения хроматографа при работе с детектором теплопроводности*

1. Вентилем тонкой регулировки 1 (см. рис. 36), руководствуясь показаниями манометра линии газа-носителя, установить давление на входе в хроматографическую колонку, соответствующее заданному расходу газа-носителя.

Измерение расхода газа-носителя можно производить в процессе работы (но не во время регистрации пика вещества) с помощью присоединенного к выходному штуцеру линии сброса мыльно-пенного измерителя.

При легком сжатии резинового баллончика мыльный раствор поднимается до уровня газового потока и образуется пленка пены, которая движется вверх по калиброванной трубке с делениями через 5 мл. Измерив секундомером время прохождения пленкой определенного объема, можно рассчитать скорость газа.

2. На передней панели терморегулятора (см. рис. 36, В) переключателем диапазонов 12 и регулятором 11 задать требуемую температуру термостата. Тумблер «терморегулятор термостата» 10 поставить в положение «вкл.», при этом включается система терморегулирования и вентилятор. Для быстрого нагрева термостата нажать кнопку «быстрый нагрев» 9. О включении дополнительных нагревателей сигнализирует индикаторная лампочка.

3. Включить подогрев испарителя тумблером 23, при этом над ним должна загореться сигнальная лампочка. Переключатель «температура испарителя» 22 для быстрого нагрева поставить в крайнее правое положение. При достижении необходимой температуры испарителя этот переключатель поставить в одно из средних положений, которое находится эмпирически.

4. Перед включением блока питания катарометра (см. рис. 36, Г) проследить, чтобы ручки установки тока моста «грубо» 15 и «плавно» 14 были установлены в крайнее левое положение.

**Внимание.** Включать блок питания катарометра можно только после включения потока газа-носителя! (В противном случае перегорят нити катарометра.)

Ручками установки тока моста «грубо» и «плавно» по миллиамперметру установить выбранную величину тока моста. Для определения тока моста показания миллиамперметра нужно умножить на два, о чем напоминает множитель, выгравированный под миллиамперметром на панели блока питания катарометра. При выборе тока моста следует руководствоваться табл. 8 (см. стр. 94).

5. Переключателем «множитель шкалы» 17 на панели блока питания катарометра установить нужную чувствительность.

6. Тумблер «ион-пл. — по тепл.» на задней панели блока управления поставить в положение «по тепл.».

7. Через 30—40 мин, после того как термостат выйдет на заданную температуру, включить автоматический потенциометр, предварительно установив требуемую скорость подачи диаграммной ленты.

8. Ручками установки нуля «грубо» 18 и «плавно» 16 на блоке питания катарометра вывести перо самописца на участок шкалы в интервале 0,5—1 мв.

9. Включить лентопотяжный механизм самопишущего потенциометра. После того как прибор начнет писать стабильную нулевую линию, можно приступать к анализу.

10. Если пики на хроматограмме будут записываться влево, переключить тумблер «+ —» изменения полярности сигнала на задней стенке блока управления.

При выключении прибора необходимо во избежание перегорания чувствительных элементов выключить ток моста до выключения потока газа-носителя. Газ-носитель отключается, после того как термостат охладится до температуры близкой к комнатной.

*Порядок включения хроматографа при работе с ионизационно-пламенным детектором*

1. Установить расход газа-носителя через набивную колонку 20—40 мл/мин. При работе с колонкой, для которой имеется график расход-давление, выход колонки должен быть соединен с ионизационно-пламенным детектором. Если такого графика нет, то поступают следующим образом.

а) Соединяют выходной конец колонки с измерительной ячейкой катарометра или непосредственно со штуцером линии сброса газа-носителя (см. рис. 37), проверяют и обеспечивают, в случае необходимости, герметичность собранной газовой линии.

б) Задают небольшое давление газа-носителя на входе в колонку (0,2—0,4 атм), так чтобы расход газа составлял 15—30 мл/мин, и выводят термостат хроматографа на заданный температурный режим.

в) Дискретно изменяют давление газа-носителя на входе в колонку, измеряя при этом каждый раз устанавливающийся расход газа с помощью мыльно-пенного измерителя. Помните, что изменение давления газа-носителя с помощью вентили тонкой регулировки происходит с некоторым запаздыванием, поэтому не спешите проводить измерения расхода газа-носителя до тех пор пока не удостоверитесь по показаниям образцового манометра в стабилизации его давления на входе в колонку. Измерения следует дублировать.

г) На основании полученных данных строят график зависимости расходов газа-носителя от давления на входе в колонку.



д) Охлаждают термостат, изменяют соответствующим образом газовую схему и выводят хроматограф на рабочий режим.

При работе с капиллярной колонкой вентилем тонкой регулировки 1 (см. рис. 36) установить заданный расход газа-носителя через колонку, а вентилем линии сброса 18 (см. рис. 37) требуемую величину деления потока. После этого присоединить выход капиллярной колонки к детектору.

2. Установить температуру термостата, включить нагрев термостата и испарителя (аналогично описанному в пп. 2 и 3 на стр. 100).

3. По достижении в термостате заданной температуры (лампочка на панели терморегулятора начинает мигать) с помощью мыльно-пенного измерителя произвести калибровку колонки, т. е. построить график «давление — расход»\*. Построение этого графика можно производить независимо от того, достигла ли температура испарителя заданной величины.

4. Установить давление на входе в набивную колонку, обеспечивающее нужную скорость газа-носителя.

5. В соответствии с имеющимися калибровочными графиками с помощью регуляторов давления установить необходимые расходы водорода и воздуха. Если калибровочных графиков нет, то их надо построить, отсоединив вакуумные шланги линии водорода и воздуха от штуцеров газоподводящих линий на декоративной плате детектора и присоединив их к мыльно-пенному измерителю (необходимо следить, чтобы мыло не попало в вакуумные шланги!).

При работе с набивными колонками расход водорода примерно равен расходу газа-носителя, но не менее 30 мл/мин. При работе с капиллярными или микронабивными колонками следует устанавливать минимальный расход водорода (10—20 мл/мин), обеспечивающий устойчивое горение пламени в детекторе.

Расход воздуха должен быть приблизительно в 10 раз больше расхода водорода, но не менее 350 мл/мин.

6. Переключателем диапазонов 12 (см. рис. 36) и регулятором 11 установить 20°C. Открыть дверцу термостата и охладить его до температуры близкой к комнатной. Отсоединить выход набивной колонки от штуцера линии сброса (см. рис. 37) и присоединить к центральному штуцеру 4 (см. рис. 42) ионизационно-пламенного детектора. Закрывать дверцу термостата, установить на терморегуляторе требуемую температуру и нагреть термостат.

7. На панелях высокоомного преобразователя (см. рис. 36, Б) и блока питания ионизационно-пламенного детектора (см. рис. 36, Д) включить тумблеры 7 и 19. Переключателем «пределы измерения» 4 и тумблером «сопротивление входное» 20 устано-

\* Если для используемой набивной колонки имеется график «давление—расход», то пп. 3 и 6 следует опустить. При работе с капиллярной колонкой следует опустить пп. 3, 4 и 6.

вить требуемую чувствительность прибора (предел измерения по току, см. табл. 9).

8. Через 5—10 мин после включения потоков водорода и воздуха на панели преобразователя включить тумблер «контроль пламени» 5, при этом тумблер 7 (см. рис. 37) на крышке детектора должен быть в положении «вкл.».

Легкий хлопок в детекторе и включение зеленой сигнальной лампочки на панели преобразователя свидетельствует о наличии пламени в детекторе.

При больших расходах газа-носителя, зажигание пламени может быть затруднено. В этом случае рекомендуется увеличить расход водорода в 1,5—2 раза. Если и при этом пламя не загорится, то снизить расход газа-носителя и, когда загорится пламя, осторожно увеличить расход газа-носителя до необходимой величины, после чего уменьшить расход водорода до требуемого значения.

Если при наличии пламени в детекторе система автоматического контроля пламени не выключит зажигательный элемент\* и будет гореть красная лампочка, тумблер 7 на декоративной крышке детектора (см. рис. 37) поставить в положение «выкл.» при этом отключится зажигательный элемент, но будет гореть красная лампочка.

9. На задней панели блока управления тумблер «ион.-пл. — по темп.» поставить в положение «ион.-пл.».

10. После 20—30 мин прогрева усилителя включить самопишущий потенциометр, предварительно установив требуемую скорость движения диаграммной ленты. Ручкой «установка нуля» 8 вывести перо самописца на нужную отметку шкалы. Включить тумблер лентопротяжного механизма. После того как прибор начнет писать стабильную нулевую линию, можно приступать к анализу.

Выключение прибора можно производить в любом порядке, но газ-носитель можно отключить только тогда, когда термостат охладится до температуры близкой к комнатной.

### 3.2. Хроматограф «Цвет-4»

В настоящее время (1972 г.) лабораторный газовый хроматограф «Цвет-4» (рис. 43) является наиболее распространенным из серии хроматографов «Цвет». Он предназначен для анализа смесей разнообразных веществ с температурами кипения до 300—350°C в изотермическом режиме хроматографических колонок.

\* Для того чтобы убедиться в наличии пламени, можно, сняв крышку детектора, осторожно поднести к горелке (в зоне пламени) тонкую нихромовую проволоку. Если пламя есть, конец проволоки сразу же раскалится докрасна.

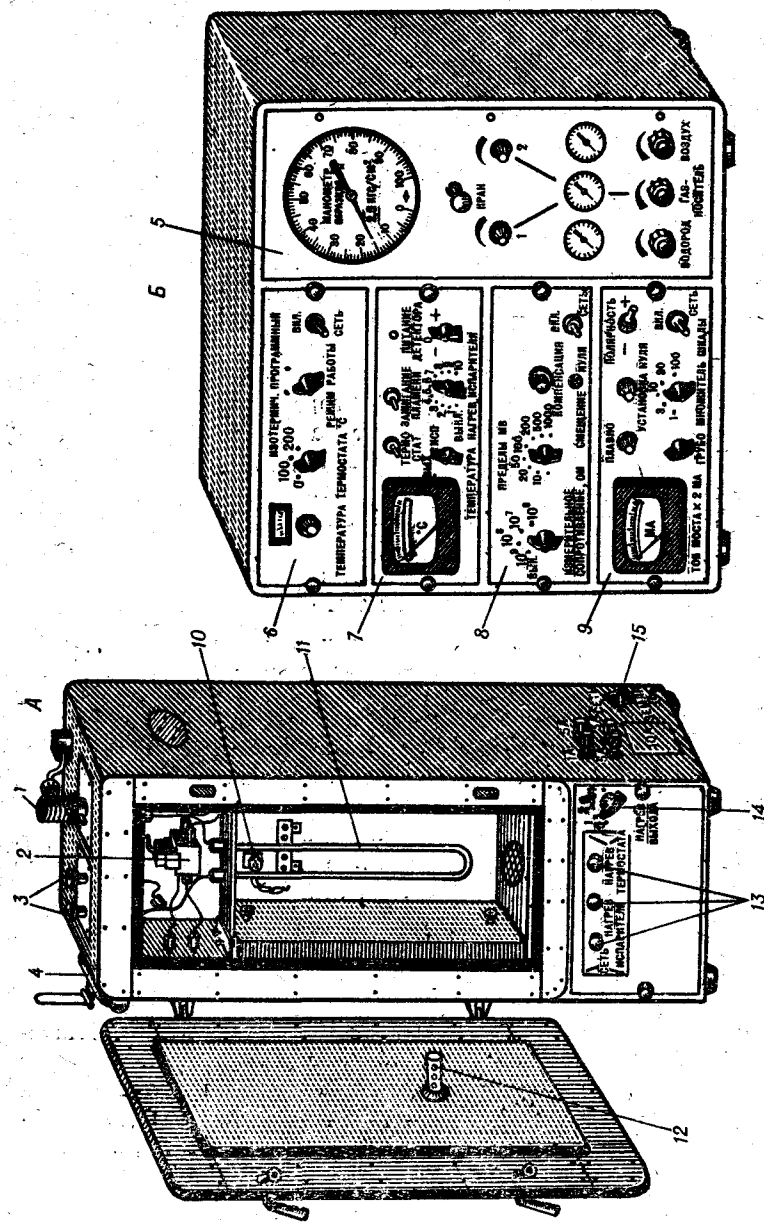


Рис. 43. Хроматограф «Цвет-4»:  
А — термостат; Б — блок управления.

1 — ионизационно-пламенный детектор; 2 — катарометр; 3 — двухканальный испаритель; 4 — газовый кран-дозатор; 5 — панель подготовки газов; 6 — терморегулятор; 7 — блок питания детектора и контроля температуры; 8 — усилитель сигнала ионизационно-пламенного детектора; 9 — блок питания катарометра; 10 — термометр сопротивления; 11 — хроматографическая колонка; 12 — контрольный термометр; 13 — индикаторные лампы; 14 — нагреватель выходного штуцера preparативной приставки; 15 — общий выключатель.

Прибор состоит из трех блоков: термостата (А), блока управления (Б) и автоматического электронного потенциометра ЭПП-09МЗ со шкалой 10 мв.

### 3.2.1. Газовая схема

Схема блока подготовки газов (рис. 44) состоит из линий водорода (а), двойной линии газа-носителя (б) и линии воздуха (в). Линия газа-носителя оборудована не только регулятором давления, но и двумя регуляторами расхода, позволяющими независимо устанавливать необходимые скорости газа-носителя для двух колонок одновременно. Для измерения давления газа-носителя в этих линиях используется один и тот же образцовый манометр, подключаемый с помощью трехходового крана к любой из линий\*.

Газ-носитель по трубкам из нержавеющей стали подается на соответствующие штуцеры на задней стенке термостата и далее в испаритель. Одна из линий проходит через газовый кран-дозатор, установленный на боковой стенке термостата. В отличие от испарителя «Цвет-1» (см. рис. 41) испаритель хроматографа «Цвет-4» практически не имеет непродуваемого объема (см. рис. 12). Под кожухом термостата испарителя находятся свернутые в виде спирали трубки линии газа-носителя для предварительного нагрева газа перед вводом его в испаритель.

Газовая панель имеет по две линии водорода и воздуха для унификации с газовыми схемами хроматографов «Цвет-2» и «Цвет-3». В хроматографе «Цвет-4» используется лишь по одной водородной и воздушной линии, вторые выходы должны быть заглушены.

Хроматографические насадочные колонки (рис. 43) жестко закрепляются в специальных вырезах монтажной платы. Соединение колонок с испарителем и детектором осуществляется тонкими стальными трубками с использованием в качестве уплотняющих элементов алюминиевых прокладок.

Микронасадочные и капиллярные колонки монтируются на другой плате, на которую предварительно устанавливается делитель потока (тройник). Верхний штуцер тройника соединяется со штуцером испарителя, боковой штуцер — с линией сброса, сопротивление которой изменяется вентилем на задней стенке верхней части термостата. Начало колонки (30 мм) вводится в нижний штуцер тройника, конец колонки вводится в штуцер ДИП. Если микронасадочная колонка используется без предварительного деления пробы, начало колонки вводится непосредственно в испаритель.

\* Опыт эксплуатации показывает, что в этом трехходовом кране возможно частичное перетекание газа-носителя из одной линии в другую. Поэтому целесообразно полностью разделить линии газа-носителя прибора, отключив трехходовой кран и снабдив каждую из них образцовым манометром.

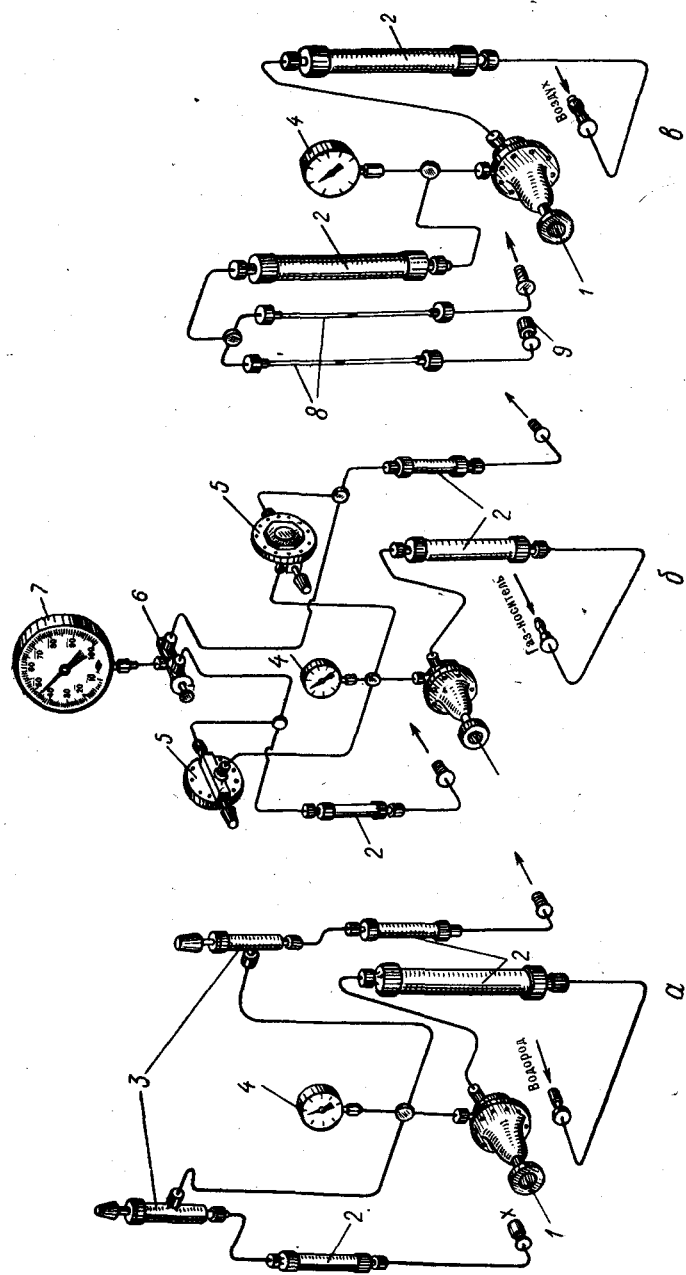


Рис. 44. Схема блока подготовки газов хроматографа «Цвет-4»:

1 — регулятор давления; 2 — фильтр; 3 — дроссель с регулируемым сопротивлением; 4 — технический манометр; 5 — дроссель с регулируемым сопротивлением; 6 — кран, подключающий образцовый манометр к одной из линий газа-носителя; 7 — образцовый манометр; 8 — дроссель с постоянным сопротивлением; 9 — запасной штуцер.

Наличие в приборе двух независимых линий газа-носителя, двухканального испарителя, различных типов колонок и двух детекторов дает возможность составлять различные варианты газовых схем, некоторые из которых представлены на рис. 45. В частности, можно проводить анализы сразу на двух различных колонках, которые связаны лишь общей температурой, поскольку находятся в одном термостате; или записывать результаты разделения одновременно на двух разных детекторах, соединив их последовательно или параллельно (в этом случае необходим дополнительный регистрирующий прибор).

### 3.2.2. Термостатирование

Хроматографические колонки и катарометр помещены в воздушный термостат с принудительной циркуляцией воздуха, управляемый пропорциональным терморегулятором. В нижней части термостата установлены лампочки, сигнализирующие о включении сети и о работе нагревателей. Задание температуры по терморегулятору производится так же, как и в хроматографе «Цвет-1».

Терморегулятор рассчитан как для работы в изотермическом режиме, так и для работы в режиме программирования (при наличии программатора температуры), переключение режимов производится переключателем «режим работы». Поскольку хроматограф «Цвет-4» предназначен только для изотермической работы, переключатель должен находиться в положении «изотермич.». Измерение температуры термостата осуществляется ртутным термометром, установленным на дверце термостата, или грубо (ошибка в пределах 10—15 град) с помощью термопары и стрелочного прибора на блоке контроля температур. Погрешность установки температуры, гарантируемая характеристиками системы термостатирования, не превышает 3—5 град. Температура испарителя может устанавливаться в пределах от 100 до 400°C переключателем «нагрев испарителя» (см. рис. 43), а измерение температуры осуществляется с помощью термопары по стрелочному прибору на панели того же блока.

### 3.2.3. Система детектирования по ионизации в пламени водорода

Система детектирования по ионизации в пламени водорода включает в себя следующие элементы: ячейку детектора с коаксиальным кабелем, блок питания детектора и высокоомный преобразователь ПВ-5, являющийся усилителем ионного тока детектора.

Детектор (рис. 46) выполнен в виде камеры из нержавеющей стали, в крышке которой укреплен керамический изолятор цилиндрического электрода-коллектора. Газ-носитель из колонки

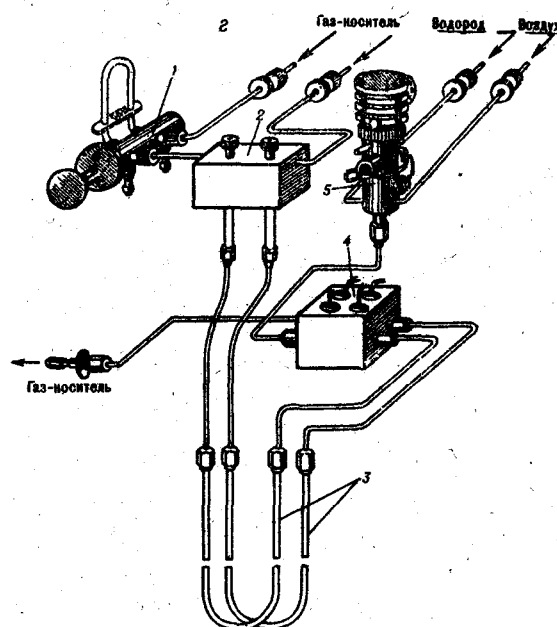
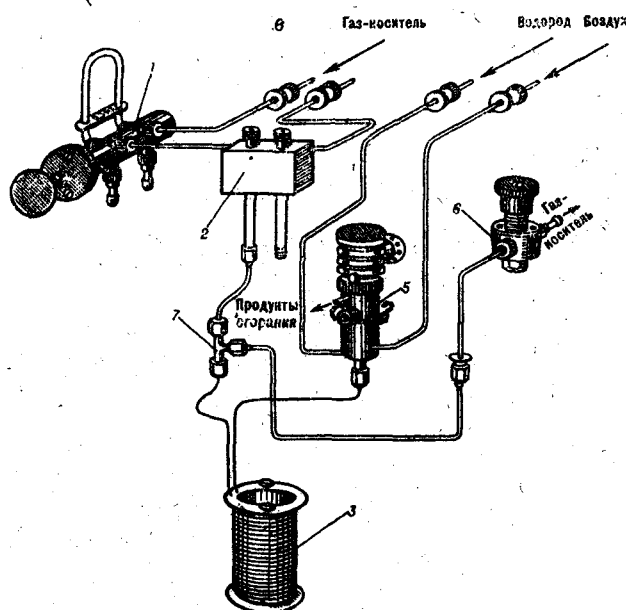
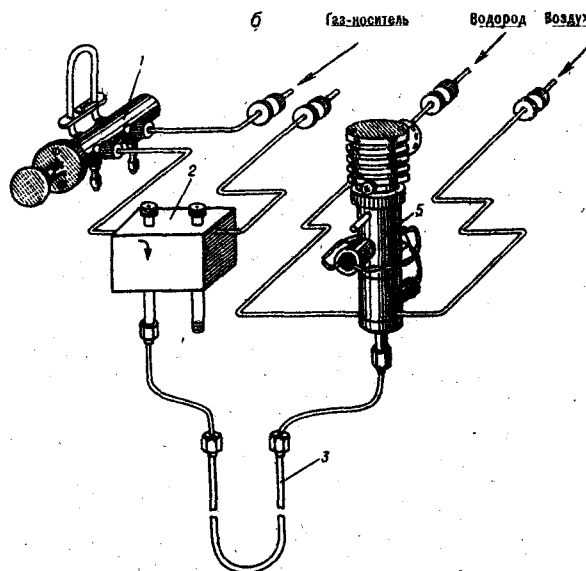
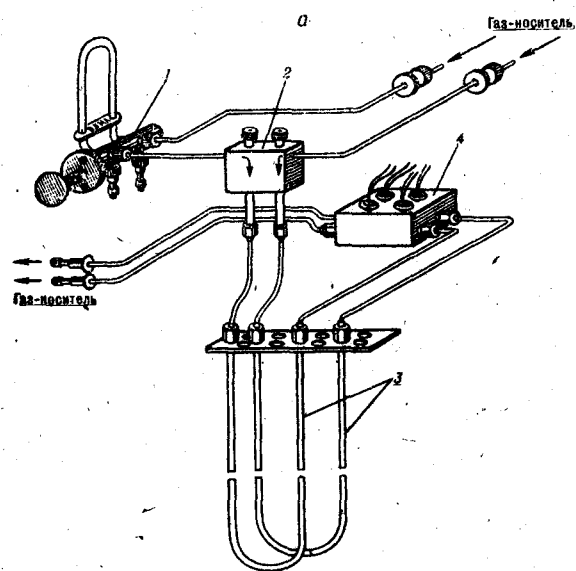
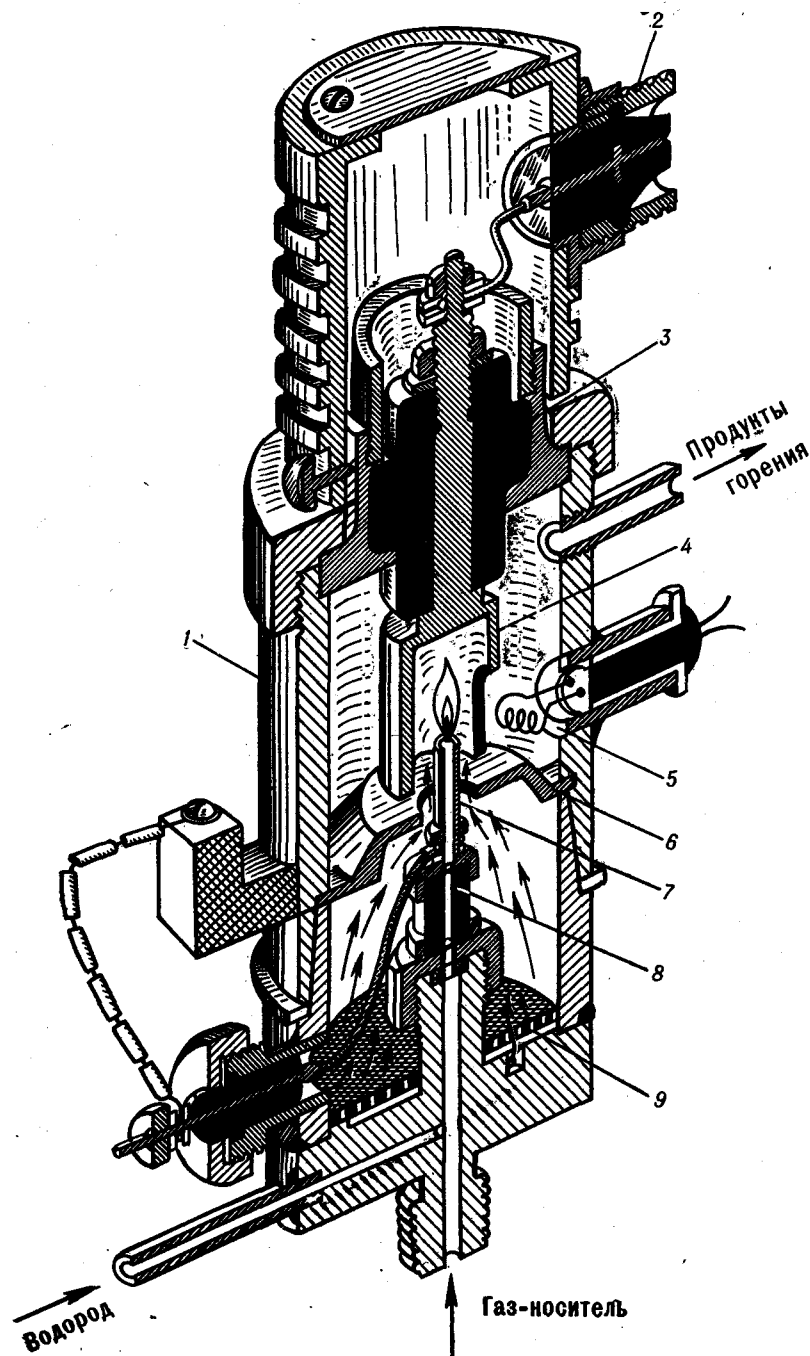


Рис. 45. Газовая схема хроматографа «Цвет-4»:

а — с катарометром; б — с ионизационно-пламенным детектором; в — с капиллярной колонкой; г — с катарометром и ионизационно-пламенным детектором.  
 1 — газовый кран-дозатор; 2 — испаритель; 3 — хроматографическая колонка; 4 — катарометр; 5 — ионизационно-пламенный детектор; 6 — вентиль тонкой регулировки линии сброса; 7 — делитель потока.



и водород смешиваются до поступления в горелку. Воздух для горения водорода поступает в ячейку через металлокерамический фильтр, равномерное распределение потока воздуха в ячейке достигается диффузором.

Горелка изолирована от корпуса детектора керамической втулкой. Резьбовой наконечник горелки служит для навертывания штуцера, с помощью которого производится измерение расхода газов через горелку.

В корпусе детектора имеется штуцер для вывода продуктов горения и втулка для помещения зажигающего элемента (нихромовой спирали). Доступ к электроду и горелке для чистки, проверки и измерения расхода газа возможен после снятия высокоомного кабеля и отсоединения корпуса от основания.

Напряжение на горелку детектора ( $-300$  в) подается через специальный штуцер с керамическим изолятором от одного из двух одинаковых стабилизированных выпрямителей, находящихся в блоке питания детектора. Полярность напряжения (только отрицательный потенциал) устанавливается переключателем «питание детектора» на панели того же блока. Здесь же находится кнопка «зажигание пламени», при нажатии которой подается напряжение на зажигающий элемент (см. рис. 43).

Усиление малых ионных токов, возникающих в детекторе, осуществляется блоком ПВ-5, аналогичным по схеме работы блоку ПВ-2 в хроматографе «Цвет-1». Общий диапазон измеряемых токов от  $1 \cdot 10^{-11}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  а имеет 16 шкал, устанавливаемых при различных входных измерительных сопротивлениях и пределах измерения по напряжению (см. табл. 9).

Смещение электрического нуля ПВ-5, установленного на пределе измерения  $10$  мв (показание ЭПП-09 —  $0$  мв) при переключении пределов измерения по напряжению не превышает  $\pm 0,5\%$  шкалы ЭПП-09. Для удобства работы в приборах выпуска 1970 г. и позднее предусмотрена возможность переключения пределов измерения по напряжению (при данном входном сопротивлении) с сохранением нулевого сигнала в положении смещенного нуля ЭПП-09 в пределах  $0-15\%$  шкалы.

Усилитель ПВ-5 выгодно отличается от ПВ-2 лучшей стабильностью параметров, возможностью переключения шкалы без самопроизвольного смещения нуля, более частой градацией шкал. Схема автоматического контроля пламени детектора, неоправданно усложняющая усилитель ПВ-2, в блоке ПВ-5 исключена. Все это вместе с более совершенной газовой панелью, пропорциональным регулированием температуры и лучшей конструкцией ячейки

Рис. 46. Ячейка ионизационно-пламенного детектора хроматографа «Цвет-4»:

1 — корпус; 2 — разъем высокоомного кабеля, передающего сигнал детектора к электрометру; 3 — изолятор электрода — коллектора; 4 — электрод-коллектор; 5 — зажигающий элемент; 6 — диффузор; 7 — горелка; 8 — изолятор горелки; 9 — воздушный фильтр.

детектора обеспечило большее удобство работы и повысило чувствительность ДИП в хроматографе «Цвет-4» по сравнению с «Цвет-1».

### 3.2.4. Система детектирования по теплопроводности

Система включает катарометр и блок питания (источник стабилизированного напряжения).

Катарометр 2 (см. рис. 43) представляет собой массивный блок из латуни с четырьмя полупроточными камерами, в которые помещены чувствительные элементы — спирали из вольфрамовой проволоки диаметром 20 мк. При +20°С сопротивление каждого элемента около 40 Ом. Чувствительные элементы (сопротивления) катарометра составляют измерительный мост, питающийся от полупроводникового компенсационного стабилизатора напряжения, собранного по схеме с двумя ступенями стабилизации. Выходное напряжение стабилизатора изменяется не более чем на 0,05% при изменении напряжения сети на 10% (коэффициент стабилизации 200).

Ток питания моста регистрируется миллиамперметром на передней панели блока. Для установки тока служат переключатель «установка тока грубо» и потенциометр «установка тока плавно».

Сигнал измерительного моста катарометра можно ослаблять делителем в 3, 10, 30 или 100 раз (шкалы 10, 30, 100, 300 и 1000 мВ при использовании потенциометра ЭПП-09 МЗ). Ручка переключателя делителя и тумблер переключения полярности сигнала находятся на передней панели блока питания катарометра.

Максимальная чувствительность катарометра достигается при наибольшем допустимом токе моста, зависящим от температуры катарометра (термостата) и природы газа-носителя следующим образом (табл. 10).

Таблица 10

Зависимость величины наибольшего допустимого тока моста от температуры катарометра и природы газа-носителя

| Температура катарометра, °С | Максимальный ток, мА |          |
|-----------------------------|----------------------|----------|
|                             | с гелием             | с азотом |
| 50                          | 300                  | 130      |
| 100                         | 280                  | 120      |
| 150                         | 260                  | 100      |
| 200                         | 240                  | 90       |
| 250                         | 220                  | 80       |
| 300                         | 200                  | 70       |

### 3.2.5. Подготовка хроматографа к работе

Подготовка хроматографа к работе и его включение во многом аналогичны соответствующим операциям с «Цвет-1», однако некоторые моменты имеют существенные отличия. Подготовку прибора и его включение для работы с ДИП целесообразно проводить в следующей последовательности.

1) Установить колонки, проверить герметичность линии газаносителя.

2) На вход в хроматограф подать газ-носитель под давлением 3—4 атм. Вращением ручки регулятора давления по часовой стрелке обеспечить разницу между входным давлением и давлением, измеряемым техническим манометром не менее 0,5 атм. Вращая ручку регулятора расхода против часовой стрелки, установить необходимый расход газа-носителя через колонку. Использование регулятора расхода позволяет устанавливать расход газаносителя при комнатной температуре колонок, контролируя его мыльно-пенным измерителем с гарантией сохранения его величины после нагревания колонок до рабочей температуры. Следует помнить, что при нагревании давление на входе колонки значительно увеличивается!

Нормальный режим работы регулятора расхода обеспечивается, если перепад давления на нем (разница между показаниями технического и образцового манометров) при рабочей температуре колонки не менее 0,3—0,5 атм. При работе только с одной линией газаносителя второй регулятор расхода должен быть закрыт. Вследствие инерционности регуляторов расхода процесс установки расходов довольно длителен, поэтому при выполнении повторных анализов, выключая прибор, целесообразно не изменять настройку регуляторов расхода, а закрывать регулятор давления.

3) Установить необходимые расходы водорода и воздуха соответствующими регуляторами давления, руководствуясь показаниями манометров и заранее составленными графиками «давление — расход».

4) Переключатель 15 на правой стенке термостата (см. рис. 43) перевести в положение «сеть», при этом на блоке питания детектора и контроля температуры зажигается лампочка, сигнализирующая о подаче сетевого напряжения, и включается вентилятор в термостате.

5) Задать температуры термостата и испарителя.

6) Включить блок усилителя и установить на время прогрева прибора одну из менее чувствительных шкал.

7) Зажечь пламя в детекторе и проверить его наличие появлением росы на зеркале поднесенном к выходному отверстию.

8) Включить самописец предварительно убедившись, что его сигнальный кабель подсоединен к разъему «сигнал ПВ на ЭПП» на блоке управления.

10) Включить необходимую для работы шкалу ПВ-5; с помощью ручки «компенсация» на передней панели блока вывести перо самописца на середину шкалы. Более плавная установка нуля достигается при положении «меньше» тумблера «компенсация», находящегося на блоке ПВ-5. При положении «больше» возможна установка нуля (компенсация фоновых сигналов) в более широких пределах. После того как дрейф и флуктуации нулевой линии снизятся до нужного уровня, можно приступать к работе.

Если в процессе анализа потребуется переключать чувствительность (в пределах одного входного сопротивления), то для сохранения положения нулевой линии следует сместить положение электрического нуля самописца. С этой целью, установив шкалу по напряжению «10», ручкой «компенсация» на панели ПВ-5 вывести перо на нулевую отметку шкалы и затем, поворотом оси потенциометра, выведенной под шлиц в отверстие панели усилителя под ручкой «компенсация», установить перо самописца на любую отметку в пределах 0—15% шкалы. После этого установить нужную шкалу по напряжению. При дальнейшей работе все отклонения пера самописца от заданного смещенного положения, вызванные изменением фона колонки, чувствительности детектора и другими подобными причинами, следует устранять ручкой «компенсация», приводя перо к положению смещенного нуля.

При включении прибора для работы с катарометром необходимо всегда следить за тем, чтобы включение тока моста производилось только после включения потоков газа через катарометр. Наиболее устойчивый режим работы катарометра наблюдается при равенстве потоков через оба канала.

Воспроизводимость времен выхода, отношений высот или площадей пиков на хроматографе «Цвет-4» находится на уровне 1%.

Кроме обычного аналитического использования хроматограф «Цвет-4», снабженный препаративной приставкой, можно применять для выполнения препаративных работ.

### 3.3. Хроматографы «Цвет-3» и «Цвет-2»

Хроматограф «Цвет-3» предназначен для анализа смесей в изотермическом режиме и режиме линейного программирования температуры.

В состав хроматографа (рис. 47) входят:

- 1) термостат колонок, конструктивно объединенный с термостатом катарометра, газовой панелью, детекторами и дозаторами;
- 2) группа блоков управления работой детекторов, включающая усилитель (электрометр) сигнала ДИП, блок питания ДИП и контроля температур, блок питания катарометра;
- 3) группа блоков управления температурой, включающая терморегулятор катарометра, терморегулятор колонок, программатор;

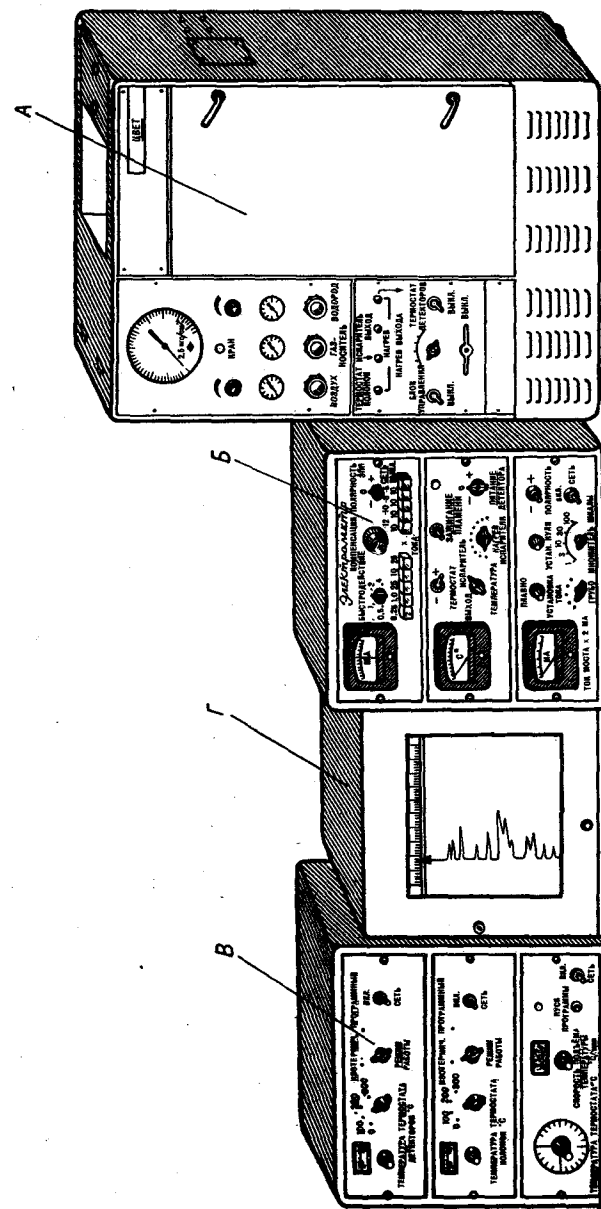


Рис. 47. Хроматограф «Цвет-3»:

А — термостат; Б — группа блоков управления работой детектора; В — группа блоков управления температурой; Г — пилуирующий потенциометр.



4) автоматический электронный потенциометр ЭИП-09 МЗ со стандартной шкалой 10 мв и дополнительной шкалой 2 мв.

Подготовка необходимых для работы прибора потоков газ-носителя, водорода и воздуха выполняется панелью подготовки газа, полностью аналогичной той, которая используется в хроматографе «Цвет-4».

В верхней части термостата колонок находятся двухканальный испаритель, температура которого регулируется и измеряется блоком питания детектора и контроля температур и штоковый крандозатор со сменными дозирующими трубками. Хроматографические U-образные колонки помещены в воздушный термостат, аналогичный термостату хроматографа «Цвет-4».

Управление термостатом производится пропорциональным терморегулятором. В изотермическом режиме температура колонок задается по шкале терморегулятора в пределах 50—300°C с погрешностью установки не более  $\pm 3$  град, при этом переключатель «режим работы» должен быть установлен в положение «изотермический». При переводе переключателя в положение «программный» в мостовую измерительную схему терморегулятора включается потенциометр шкалы задания температуры блока программирования, имеющего диапазон 50—400°C с погрешностью установки температуры  $\pm 5$  град.

Принцип действия блока программирования температуры термостата заключается в том, что с помощью мотора (через редуктор с переменным передаточным числом) перемещается движок потенциометра со шкалой задания температуры программного режима, а терморегулятор поддерживает в камере термостата температуру, в любой момент времени соответствующую положению шкалы задания температуры. Передаточное число редуктора устанавливается ручкой, выведенной на переднюю панель блока программирования и связанной со шкалой скорости для визуального контроля установки.

Начальная температура программирования задается соответствующим положением шкалы, а конечная температура — положением указателя-ограничителя конечной температуры. При нажатии кнопки «пуск программы» включается мотор, который вращает шкалу задания температуры до тех пор, пока поворачивающийся вместе со шкалой ограничитель конечной температуры не нажмет на микровыключатель.

Кинематическая схема программатора такова, что изменение задания температуры (вращение шкалы) в соответствии с установленной скоростью повышения температуры происходит не непрерывно, а дискретно (4 раза в минуту), однако из-за инерционности системы термостатирования возрастание температуры колонок происходит практически с постоянной скоростью (рис. 48). Кроме того, в силу той же причины обычно наблюдается некоторое постоянное в течение всего времени программирования отставание фактической температуры от заданной программы.

Программирование температуры сравнительно большого термостата хроматографа «Цвет-3» возможно со скоростями не более 8—10 град/мин, причем погрешность скорости программирования, как правило, не превышает 5, реже 10% от установленного значения.

Изменение температуры колонок в процессе анализа приводит к необходимости использования специальных инструментальных приемов для обеспечения устойчивости нулевой линии. Основными причинами, вызывающими искажения нулевой линии являются следующие:

а) изменение скорости газа-носителя из-за изменения его вязкости и аэродинамического сопротивления колонки;

б) влияние изменения температуры колонок на температурный режим работы детектора;

в) возрастание упругости паров стационарной (жидкой) фазы в колонке и изменение фоновых сигналов детектора.

Для исключения последствий изменения вязкости газа-носителя в системе подготовки газа-носителя используются регуляторы расхода, поддерживающие расход газа-носителя постоянным.

Температурный режим детектора, реагирующего на изменение температуры, сохраняется с помощью индивидуального изотермического термостатирования в отдельном термостате. При этом для более полного исключения влияния изменяющейся температуры колонок на детектор, как правило, его температура поддерживается на уровне конечной температуры программирования. Детекторы, слабо реагирующие на изменение температуры (ионизационно-пламенный), специально не термостатируются.

В хроматографе «Цвет-3» катарометр термостатируется в индивидуальном термостате малого объема без принудительной циркуляции воздуха. Система термостатирования катарометра полностью аналогична терморегулированию термостата колонок и имеет те же технические характеристики. Диапазон рабочих температур термостата катарометра от 100 до 300°C. Работа при температурах катарометра ниже 100°C не рекомендуется, так как

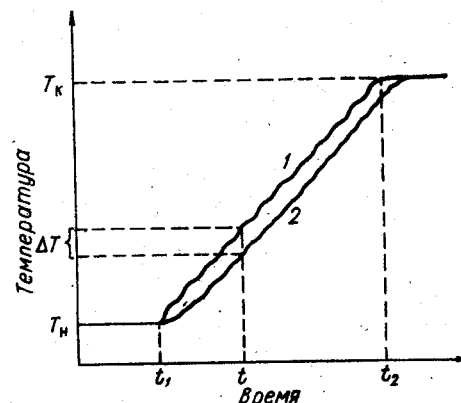


Рис. 48. Задаваемая (1) и фактически выполняемая (2) температурные программы:  $\Delta T_n$  и  $T_k$  — начальная и конечная температуры программирования;  $t_1$  и  $t_2$  — моменты времени начала и конца программирования;  $\Delta T$  — отставание температуры от заданной в момент времени  $t$

термостатирование неустойчиво из-за перегрева термостата за счет тепла, выделяемого самим катарометром.

Система детектирования по теплопроводности хроматографа «Цвет-3» полностью аналогична применяемой в хроматографе «Цвет-4». Повышение чувствительности в пять раз по сравнению с хроматографом «Цвет-4» достигнуто за счет использования шкалы регистратора 2 мВ, которая введена соответствующим изменением мостовой схемы ЭПП-09. Шкалы 10 и 2 мВ переключаются тумблером, расположенным на поворотном шасси самопишущего потенциометра.

Для исключения смещения нулевой линии из-за увеличения упругости пара жидкой фазы в колонке при возрастании ее температуры используется совокупность двухколоночной газовой схе-

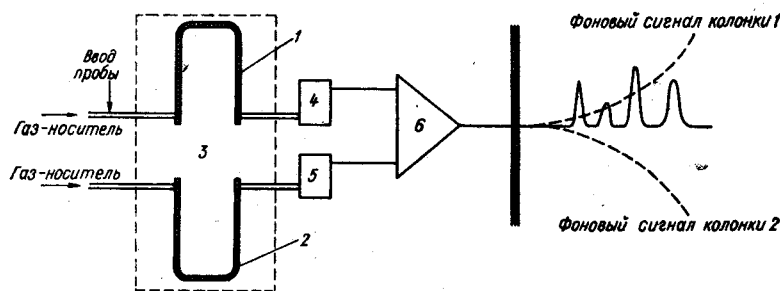


Рис. 49. Схема двухколоночного газового хроматографа с компенсационным детектированием:

1, 2 — колонки; 3 — термостат; 4, 5 — ионизационно-пламенные детекторы; 6 — усилитель.

мы и компенсационного детектирования (рис. 49). Хроматограф имеет две идентичные линии газа-носителя, питающие две хроматографические колонки, одинаковые по геометрии, наполнению и температурному режиму. Поскольку температура обеих колонок возрастает в равной степени, увеличение концентрации паров жидкой фазы в потоках газа-носителя, выходящих из каждой колонки, одинаково.

При работе с катарометром каждая колонка соединяется с одним из двух каналов катарометра, и, так как состав газа в обоих каналах катарометра изменяется одинаково, баланс мостовой схемы сохраняется, и нулевая линия прибора не смещается.

При необходимости работы с ДИП каждая из колонок соединяется со своей индивидуальной ячейкой двойного детектора и при программировании температуры в ячейках возникают равные ионные токи (рис. 50). Потенциалы горелок детекторов имеют разную полярность, и поэтому ионные токи противоположны по направлению и на вход усилителя попадает только сигнал,

соответствующий превышению фона одной колонки над фоном другой. Если колонки идентичны и скорости газа-носителя в обеих колонках равны, нескомпенсированная доля фоновых токов настолько мала, что обеспечивается необходимая устойчивость нулевой линии при работе в режиме программирования температуры. Однако добиться полной симметричности компенсационной схемы, как правило, не удастся, поэтому устойчивая работа прибора достигается на менее чувствительных шкалах, чем в изотермическом режиме при равных прочих условиях. Питание ионизационно-пламенного детектора осуществляется от двух одинаковых стабилизированных выпрямителей (+300 в и -300 в), находящихся в блоке питания детектора и контроля температур. Изменение полярности питания горелок производится тумблером «пи-

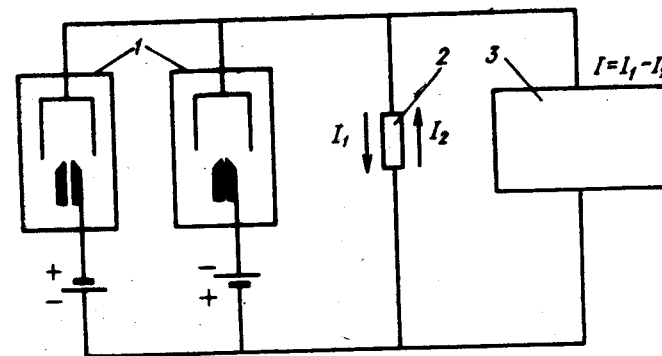


Рис. 50. Схема регистрации сигнала компенсационного ионизационно-пламенного детектора:

1 — ионизационно-пламенные детекторы; 2 — высокоомное сопротивление; 3 — усилитель.

тание детектора» на передней панели блока. Введение пробы производится в одну из колонок (безразлично в какую), вторая колонка служит только для компенсации возрастающего фонового сигнала.

Усиление и измерение ионных токов, возникающих в ячейках ДИП, осуществляется измерителем малых токов (электрометром ИМТ-65). Измерение тока осуществляется косвенным методом по падению напряжения на одном из трех входных измерительных сопротивлений. Электрометр (см. рис. 47, Б) имеет 20 пределов измерения тока от  $2,5 \cdot 10^{-13}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  а. Пределы измерения тока устанавливаются включением измерительного сопротивления (правый клавишный переключатель) и шкалы по напряжению (левый клавишный переключатель).

Принцип измерения ионного тока электрометром сходен с принципом измерения усилителями ПВ-2 и ПВ-5 («Цвет-1» и «Цвет-4»), однако преобразование постоянного тока детектора в переменный (модуляция) производится не виброконтактным

преобразователем, а динамическим конденсатором с электромагнитным возбуждением (бесконтактным средством). Динамический конденсатор обладает большим входным сопротивлением, чем виброконтактный преобразователь, что позволяет использовать измерительные сопротивления большей величины, и, в конечном счете, измерять меньшие токи, т. е. реализовать большую чувствительность измерения.

Сигнал на ЭПП-09 снимается с выходного делителя, составленного из калиброванных сопротивлений, управляемых переключателем шкал по напряжению. Переключатель «быстродействие» (см. рис. 47, Б) позволяет менять постоянную времени выходного сигнала в пределах от 0,5 до 4 сек, что может быть использовано для исключения быстрых искажений (шумов) нулевой линии при записи достаточно широких пиков.

Конструктивно электрометр разделен на две части — выносной блок и блок управления. Чтобы исключить источники искажений нулевой линии прибора, связанные с вибрацией сигнального кабеля детектора, и увеличить быстродействие электрометра, его выносной блок помещен в верхней части термостата и связан с ячейками детектора жестким коротким кабелем. Шумы, возникающие из-за нестабильности температуры колонки, летучести стационарной фазы, нестабильности газовых потоков, как правило, значительно превышают собственные шумы электрометра, составляющие не более 0,5 % любой шкалы по току. Поэтому даже в изотермическом режиме обычно не удается использовать наиболее чувствительные шкалы электрометра. При необходимости работать на максимальной чувствительности (анализ микропримесей) следует тщательно следить за стабильностью газовых потоков и температурной колонки, выбирать колонки с малым уровнем фона, т. е. применять термостабильные стационарные фазы или адсорбционные колонки, пользоваться чистыми газами.

Особенно возрастает требование к чистоте газа-носителя при работе в режиме программирования, так как имеющее место в изотермическом варианте равновесие между содержанием примесей в газе-носителе и на слое сорбента при изменении температуры сдвигается и приводит к образованию десорбционных полос, дающих искажения нулевой линии. Эти искажения совпадают по форме с хроматографическими пиками и могут быть приняты за пики анализируемых компонентов.

Воспроизводимость показаний (времен удерживания и высот или площадей пиков при относительных измерениях) хроматографа «Цвет-3» составляет в среднем 1,0—1,5 % в изотермическом режиме и 2,0—2,5 % в режиме программирования температуры колонок.

Для получения лучшей воспроизводимости показаний хроматографа при программировании температуры большое значение имеет тщательная и воспроизводимая установка начальной температуры программирования.

Хроматограф «Цвет-2» предназначен для анализа смесей органических соединений с температурами кипения до 400—450°C в изотермическом режиме и режиме линейного программирования температуры колонок. В состав хроматографа входят:

- 1) термостат с двойным ионизационно-пламенным детектором, выносным блоком электрометра, двухканальным испарителем и газовым краном-дозатором;
- 2) блок управления, включающий панель подготовки газов, блок питания ДИП и контроля температур, электрометр, терморегулятор и программатор;
- 3) автоматический электронный потенциометр ЭПП-09 со шкалой 10 мВ.

Прибор «Цвет-2» по газовой схеме, системам ввода проб, ионизационно-пламенного детектирования, регулирования температуры колонок и соответствующим техническим характеристикам аналогичен хроматографу «Цвет-3». Однако «Цвет-2» имеет малоинерционный термостат небольшого объема для спиральных колонок, позволяющий работать с более высокими (до 40 град/мин) скоростями программирования температуры и обеспечивающий несколько большую точность установки температуры и меньший перепад температуры по длине колонки в изотермическом режиме, чем в хроматографах «Цвет-3» и «Цвет-4».

### 3.4. Хроматографы «Цвет-6», «Цвет-5» и «Цвет-6А»

Газовый хроматограф «Цвет-6» является универсальным лабораторным хроматографом, имеющим весьма широкие аналитические возможности благодаря наличию различных типов хроматографических колонок из стали, фторопласта и стекла, трех типов дозирующих устройств, пяти типов детекторов с возможностью одновременной и независимой работы двух любых детекторов. Прибор комплектуется дополнительным аналитическим оборудованием, позволяющим накапливать тяжелые примеси, анализировать продукты пиролиза высокомолекулярных соединений, выделять небольшие количества индивидуальных компонентов разделяемых смесей.

Прибор снабжен двоянным ионизационно-пламенным детектором, катарометром, плотномером, детектором электронного захвата и термоионным детектором.

Для обеспечения одновременной работы с двумя ионизационными детекторами хроматограф имеет две одинаковые независимые системы измерения ионных токов детекторов. Для одновременной работы на катарометре и плотномере используются два идентичных блока питания.

Запись сигналов любых двух детекторов производится с помощью двух автоматических потенциометров ЭПП-09, со шкалами 10 и 2 мВ (аналогично потенциометру прибора «Цвет-3»).

Хроматограф «Цвет-6» состоит из двух секций: одна включает термостаты колонок и детекторов с элементами системы термостатирования, выносные блоки электрометров (ИМТ-65), ячейки детекторов, дозирующие устройства, панель подготовки газов, а вторая — два электрометра (ИМТ-65), два блока питания катарометра или плотномеров, блок питания ионизационных детекторов, один из двух автоматических потенциометров. Кроме названных секций в состав прибора входят: второй автоматический потенциометр, обогащающее устройство, пиролизическая и препаративная приставки.

В хроматографе «Цвет-6» в основном используются узлы и блоки, широко применяющиеся в хроматографах «Цвет» моделей 2, 3 и 4, описанных выше. Основные отличия хроматографа «Цвет-6» связаны с введением устройств, обеспечивающих работу детекторов плотности, электронного захвата и термоионного, а также дополнительного аналитического оборудования.

Газовая панель хроматографа «Цвет-6» отличается наличием четырех линий газа-носителя, что необходимо для обеспечения одновременной работы любой пары детекторов. Система термостатирования практически не отличается от описанной выше. Термостат детекторов, в который помещены катарометр, плотномер и детектор захвата электронов, так же как и термостат колонок, имеет интенсивную принудительную циркуляцию воздуха, сокращающую время прогрева детекторов. Конструктивное исполнение термостатов и их расположение исключает взаимное температурное влияние. Основные характеристики системы термостатирования детекторов (стабильность и точность установки температуры) совпадают с характеристиками системы термостатирования колонок. Пропорциональные терморегуляторы колонок и детекторов рассчитаны на четыре стоградусных диапазона температуры.

Кран-дозатор поворотного типа не имеет резиновых уплотнений, поэтому тенденция к проявлению «памяти» в нем существенно ослаблена.

Ручная микропипетка (см. рис. 15) для введения твердых и жидких проб устанавливается непосредственно на один из каналов испарителя. Она имеет две сменные цанги — для зажима ложечки с твердой пробой и для зажима дозирующего капилляра. Для того чтобы вместе с пробой из внутреннего объема пипетки в колонку не попал воздух, предусмотрена параллельная линия продувки пипетки газом-носителем через переключающий штоковый кран, устанавливаемый вместе с пипеткой. При работе со стеклянной колонкой конец ее может быть введен непосредственно в канал испарителя. Таким образом, компоненты пробы, введенной с помощью стеклянного капилляра в стеклянную колонку, вплоть до детектора не соприкасаются с металлом, что позволяет анализировать неустойчивые соединения.

Ионизационно-пламенный детектор и катарометр по конструкции и техническим характеристикам совершенно аналогичны детекторам, использующимся в хроматографе «Цвет-3».

Система детектирования по плотности включает собственно детектор (плотномер) и стабилизированный блок питания. Плотномер (рис. 51) выполнен в виде блока из нержавеющей стали,

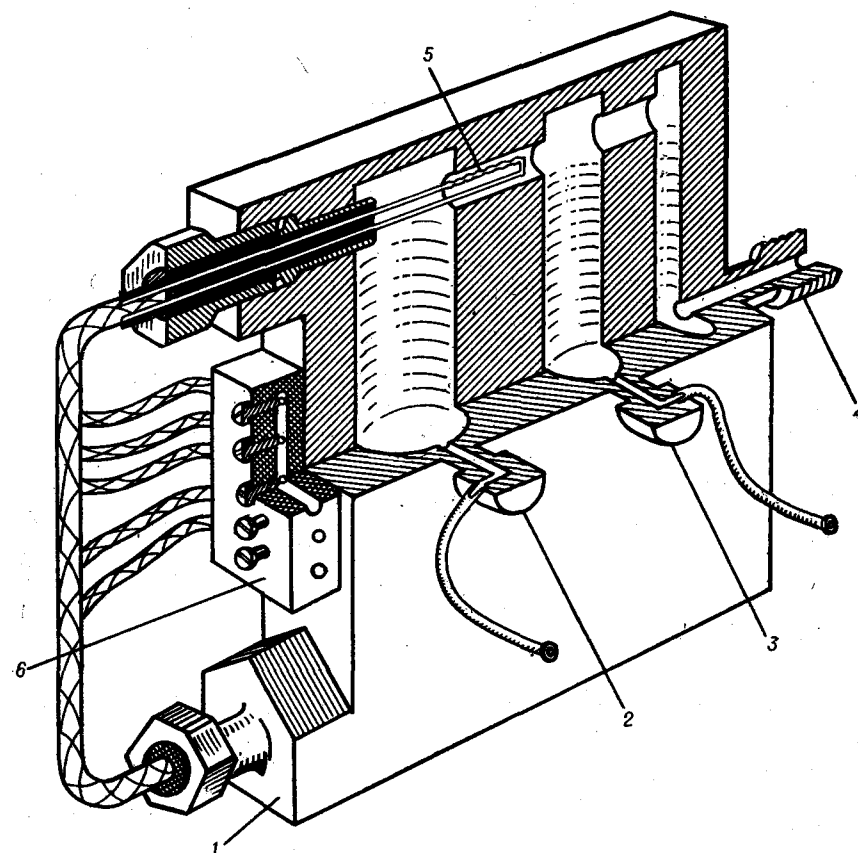


Рис. 51. Детектор плотности (плотномер):

1 — корпус; 2 — входной штуцер сравнительного потока; 3 — входной штуцер газа-носителя из колонки; 4 — выходной штуцер; 5 — чувствительные элементы; 6 — контактная колодка.

в котором высверлены сравнительная, измерительная и выходная камеры и соединяющие их каналы. Сравнительный и измерительный (из колонки) потоки газа подаются в вертикальные каналы через вваренные в корпус штуцеры 2 и 3, выход газа осуществляется через штуцер 4. В горизонтальные каналы плотмера введены два чувствительных элемента, каждый из которых

состоит из двух спиралей из вольфрамовой проволоки диаметром 20 мк с сопротивлением  $15 \pm 0,1$  ом при 20°C. Плотномер, так же как и катарометр снабжен керамической контактной колодкой, на которой собраны выводы спиралей чувствительных элементов, составляющих измерительный мост. Питание плотмера осуществляется от блока питания катарометра. Основные приемы работы с плотномером во многом совпадают с приемами эксплуатации катарометра, изложенными выше. Минимальная температура термостатирования плотмера должна быть не ниже 80—100°C.

Плотномер весьма чувствителен к колебаниям потоков. Поэтому для устойчивой работы детектора требуется тщательная стабилизация скорости измерительного и в особенности сравнительного потоков.

Рекомендуемые скорости сравнительного потока составляют для азота и аргона 140, а для CO<sub>2</sub> — 80 мл/мин. Гелий мало пригоден для работы, так как с этим газом у плотмера весьма низкая чувствительность, и диапазон линейности по сравнению с азотом снижается почти на порядок.

В хроматографе «Цвет-6» впервые введена оригинальная система детектирования по захвату электронов, основное отличие которой от известных состоит в том, что детектор работает в режиме постоянного ионного тока.

Как указывалось выше (см. стр. 51), в ионизационных детекторах в любой момент времени сумма скоростей образования, рекомбинации и сбора заряженных частиц равна нулю. Если ток через детектор искусственно поддерживать постоянным, то при постоянной скорости образования заряженных частиц скорость их рекомбинации также неизбежно должна быть постоянной. В общем случае появление отрицательных ионов, вызванное введением в ДЭЗ анализируемых веществ, должно приводить к возрастанию скорости рекомбинации (что имеет место в «классическом» варианте ДЭЗ). Однако при заданном постоянном токе детектора скорость рекомбинации должна оставаться постоянной, что возможно лишь при соответствующем росте напряженности поля, препятствующем рекомбинации. Увеличение напряженности поля происходит за счет возрастания напряжения на электродах детектора. Таким образом, полезным сигналом детектора является увеличение напряжения на детекторе, однозначно связанное с количеством вещества, поступающим в детектор. В соответствии с принципом работы этот детектор получил название *детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР)*.

Оба варианта детектора («классический» ДЭЗ и новый ДПР) в конечном счете имеют общий механизм образования сигнала, сводящийся к уменьшению электропроводности (увеличению сопротивления) газового промежутка между электродами детектора за счет связывания свободных электронов молекулами электроно-акцепторных веществ. При этом в ДЭЗ фиксируется умень-

шение тока при постоянном напряжении, а в ДПР — увеличение разности потенциалов на электродах при постоянном токе детектора. Вместе с тем детектор постоянной скорости рекомбинации обладает рядом существенных преимуществ перед ДЭЗ, среди которых следует назвать в первую очередь значительное расширение линейного динамического диапазона концентраций до 200—400 по сравнению с 20—30 для той же конструкции в режиме измерения тока. Это достигается как за счет увеличения верхнего предела концентраций, так и за счет снижения порога чувствительности, который для ДПР доведен до значения, не превышающего

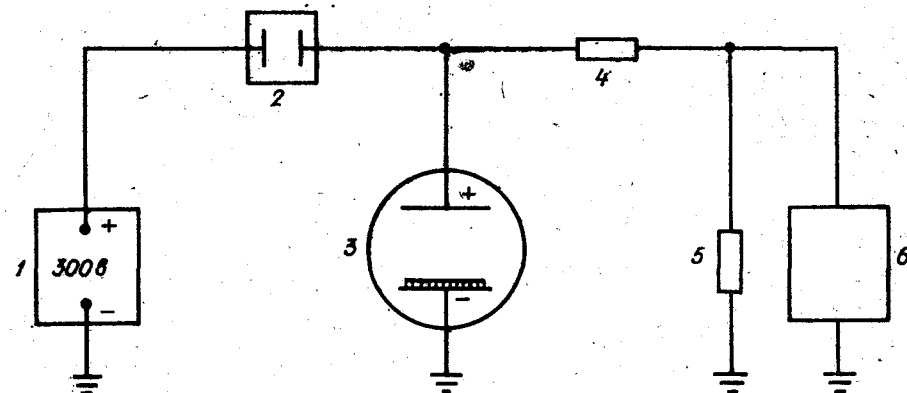


Рис. 52. Схема включения и измерения сигнала детектора постоянной скорости рекомбинации:

1 — источник питания; 2 — радиационный стабилизатор тока; 3 — детектор; 4 — добавочное сопротивление; 5 — входное сопротивление электрометра; 6 — электрометр.

$5 \cdot 10^{-10}$  мг/сек по γ-гексахлорциклогексану. Весьма важным является также и то обстоятельство, что повышение напряженности поля при введении анализируемого вещества в ДПР препятствует образованию объемного заряда и устраняет влияние контактной разности потенциалов на процессы сбора заряженных частиц, тем самым обеспечивая большую устойчивость работы детектора и отсутствие искажений сигнала.

В состав системы ДПР входят ячейка детектора, ионизационная камера — радиационный стабилизатор тока (РСТ) и блок питания ионизационных детекторов, который является общим для ДПР, ТИД и ДПР.

На рис. 52 представлена схема включения и измерения сигнала ДПР (схема измерения «по напряжению»).

Стабилизация тока через детектор осуществляется с помощью радиационного стабилизатора, представляющего собой ионизационную плоско-параллельную камеру с тритиевым радиоактивным

источником, работающую в режиме насыщения. Камера поддерживает в цепи детектора постоянный рабочий ток на уровне  $2 \cdot 10^{-9}$  а. Ток насыщения остается постоянным в пределах изменения напряжения от +10 до +400 в, что полностью исключает потребность в стабильном источнике питания, необходимом для ДЭЗ. Разность потенциалов на электродах детектора при продувании его чистым газом-носителем около 10 в. Изменение разности потенциалов регистрируется электрометром через добавочное сопротивление. Его величина подобрана таким образом, что через входное сопротивление электрометра протекает ток, составляющий примерно 0,5% рабочего тока ДПР. Таким образом, измеряемый фоновый ток составляет около  $1 \cdot 10^{-11}$  а. Камера радиационного стабилизатора тока работает при комнатной температуре.

Ячейка детектора имеет отдельные зоны ионизации продувочного газа и ионизации анализируемых соединений. Схема конструкции близка к приведенной на рис. 31. Особенностью конструкции детектора является расширенная зона ионизации продувочного газа для обеспечения независимости фонового сигнала от скорости продувки и малая площадь анода, создающая оптимальную эффективность захвата (наибольшую плотность электронов) в зоне анода (рабочей зоне).

На корпусе ионизационной камеры (рис. 53), закрытом крышками 1 и 8, смонтирован высокоомный разъем для жесткого кабеля, соединяющего анод камеры с измерительной схемой. Анод укреплен на крышке 8 через керамический изолятор. К аноду прикреплен керамический диффузор, служащий для направления потока газа-носителя. Газ-носитель из колонки подается через штуцер в крышке 8 по каналам в изоляторе и аноде в рабочую зону.

Радиоактивный источник, представляющий собой слой плутония  $Pu^{238}$ , нанесенный на внешнюю поверхность керамической втулки, прикреплен винтом к крышке 1. Продувочный газ поступает через штуцер в крышке 1 и, обтекая с внешней стороны радиоактивного источника, подвергается воздействию излучения.

$Pu^{238}$  является  $\alpha$ -излучателем с периодом полураспада  $2,4 \cdot 10^4$  лет. Используемые активности около 0,5 мкюри. Температура детектора, ограниченная санитарными нормами эксплуатации  $Pu^{238}$ , должна быть не выше  $300^\circ\text{C}$ .

Оптимальная скорость продувочного газа составляет 150 мл/мин, при этом постоянная времени детектора не более 1 сек. Расход газа-носителя может меняться в пределах 10—70 мл/мин. Для работы с ДПР рекомендуются шкалы электрометра  $2,5 \cdot 10^{-11}$  а,  $1 \cdot 10^{-10}$  а и  $2,5 \cdot 10^{-10}$  а. При условии очень низкого и стабильного фонового тока можно использовать шкалы  $1 \cdot 10^{-11}$  а и иногда даже  $2,5 \cdot 10^{-12}$  а, однако наиболее чувствительной гарантируемой шкалой является шкала  $2,5 \cdot 10^{-11}$  а при уровне фонового тока не более  $(2-3) \cdot 10^{-11}$  а. Нормальный

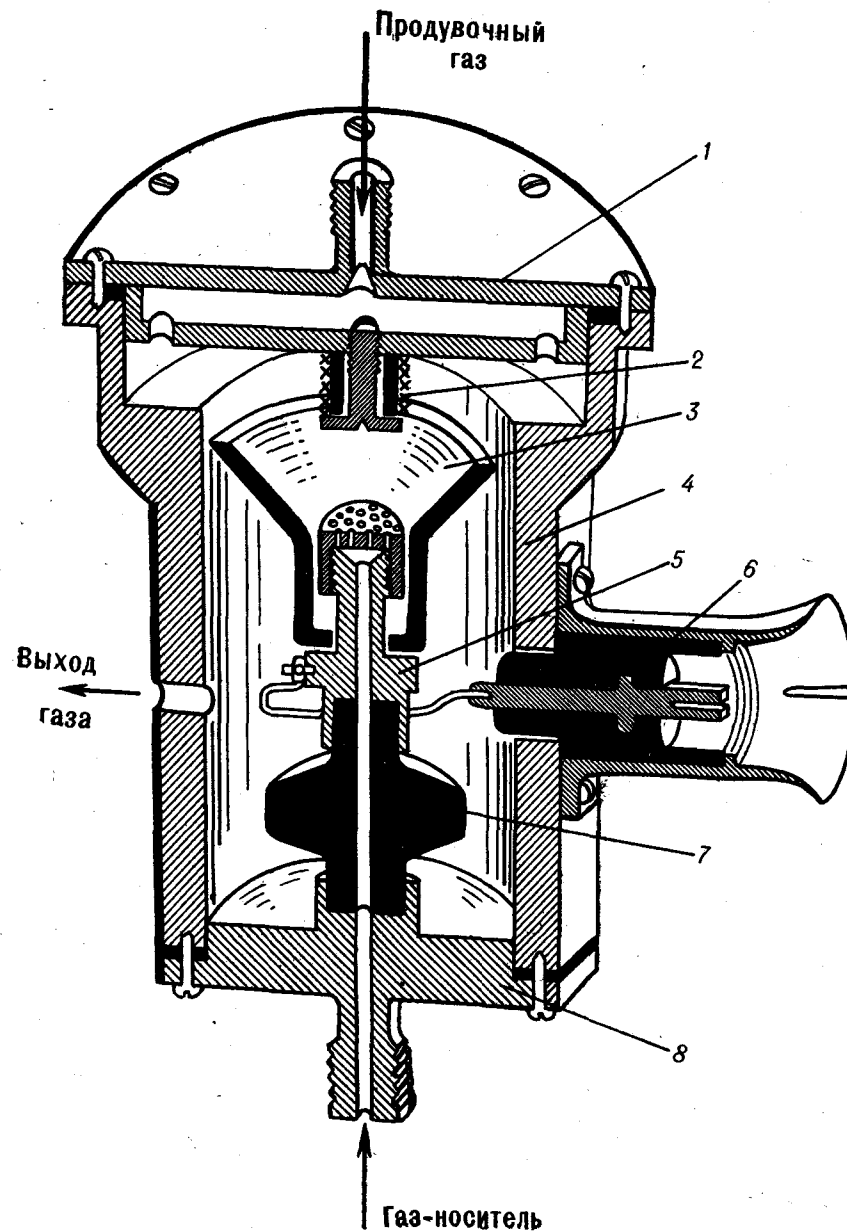


Рис. 53. Детектор постоянной скорости рекомбинации:

1, 8 — крышки корпуса; 2 — радиоактивный источник; 3 — диффузор; 4 — корпус; 5 — анод; 6 — высокоомный разъем; 7 — изолятор анода.

уровень фонового тока при рабочих условиях не должен превышать  $1 \cdot 10^{-11}$  а.

Поскольку обычный азот, применяемый в качестве газа-носителя, содержит довольно большое количество кислорода (до 1—1,5%), а также следы воды, использование его при работе с детектором электронного захвата невозможно. Необходимо для этой цели использовать азот высокой степени очистки.

Наилучшие характеристики детектора достигаются при работе со стабильными, создающими малый фон, тренированными колонками. При выключении прибора колонку и детектор обычно оставляют продуваться небольшим потоком газа-носителя (10—15 мл/мин), с тем чтобы сократить время выхода прибора на режим при последующем включении его с детектором электронного захвата, которое не должно быть более 2 ч. Однако при первом включении детектора после продолжительного перерыва в работе может потребоваться более длительная продувка системы для снижения фоновых токов, флуктуаций и дрейфа нулевой линии до приемлемых значений.

В первых образцах хроматографов «Цвет-6» и его вариантах роль стабилизатора тока в системе ДПР выполняло высокое балластное сопротивление ( $10^{11}$  ом), включаемое между источником питания и детектором (на место РСТ); в комплект прибора входил также специальный источник питания детектора постоянной скорости рекомбинации.

Система детектирования с термоионным детектором включает ячейку детектора и блок питания. Конструкции ячеек ТИД (рис. 54) и ДИП (см. рис. 46) во многом аналогичны. Основное отличие ячеек ТИД состоит в том, что в качестве наконечника горелки используется таблетка из смеси соли CsBr со связующим материалом типа силикатного цемента. Напряжение питания подается на поляризующий электрод, выполненный в виде вертикальной штанги, введенной внутрь коллекторного электрода. Ячейка установлена на верхней наружной стенке камеры термостата колонок, рядом с ячейками ионизационно-пламенного детектора. Питание ячейки термоионного детектора осуществляется от общего с ионизационно-пламенным детектором блока питания.

Для термоионного детектора характерна резкая зависимость чувствительности от температуры солевого наконечника, которая главным образом определяется расходами водорода и газа-носителя (азота). Уменьшение расхода водорода и увеличение расхода азота уменьшает ионизационную эффективность по отношению к фосфорорганическим соединениям, обратные изменения расходов вызывают повышение ионизационной эффективности, сопровождающееся ростом флуктуаций нулевой линии и уменьшением срока службы (выгоранием) таблетки.

Оптимальные характеристики детектора достигаются при расходах водорода 14—17 мл/мин, азота 20—25 мл/мин и воздуха 400 мл/мин (при температуре колонки 150—200°C). Однако приве-

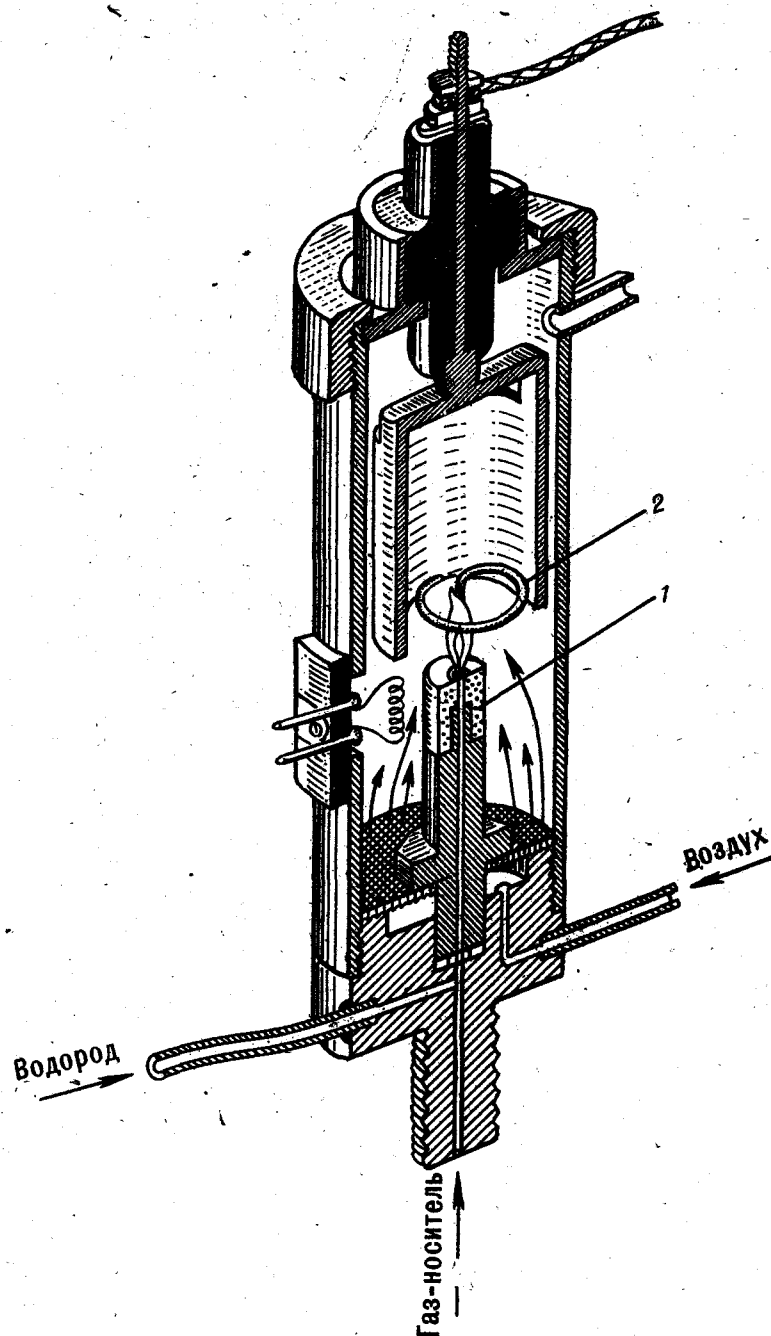


Рис. 54. Термоионный детектор:

1 — таблетка соли щелочного металла; 2 — поляризующий электрод.



денные значения расходов ориентировочны и зависят от технологических особенностей изготовления таблетки, сроков ее использования, температуры колонки.

Поскольку ионизационная эффективность связана с фоновым током, на практике рекомендуется после включения и прогрева прибора корректировать расход водорода по фоновому току, который должен быть в пределах  $(1-4) \cdot 10^{-11}$  а. Измерение фонового тока проводится также как и в случае с ионизационно-пламенным детектором по изменению сигнала ИМТ при прекращении подачи водорода в детектор (тушении пламени). Увеличение или уменьшение фонового тока достигается соответственно увеличением или уменьшением расхода водорода.

В процессе эксплуатации детектора происходит постепенное испарение соли с поверхности таблетки, что приводит к одновременному уменьшению сигнала и уровня шумов детектора (порог чувствительности сохраняется). Для сохранения чувствительности рекомендуется переходить на более чувствительные шкалы электрометра или проводить периодическую корректировку (увеличение) расхода водорода, приводя чувствительность по стандартному фосфорорганическому веществу (например, метафосу) к первоначальному значению. Ориентировочный срок службы солевого наконечника горелки 400 ч, после чего должна быть произведена замена наконечника на новый. Исключительно большое значение для устойчивой работы термоионного детектора имеет стабильность установленного расхода водорода, поэтому необходимо внимательно следить за состоянием соответствующих регулятора давления и игольчатого дросселя на газовой панели хроматографа.

Сигналы ионизационных детекторов после усиления записываются на автоматических потенциометрах при включенной шкале 10 мВ, сигналы катарометра и плотномер записываются на шкалах 2 или 10 мВ.

Времена выхода анализируемых веществ воспроизводятся с погрешностью не более 1%. Воспроизводимость площадей (или высот) пиков зависит от типа используемого детектора следующим образом: для ионизационно-пламенного детектора, катарометра и плотномер соответствующая погрешность составляет 1%, для детектора электронного захвата — 2,5% и для термоионного детектора — 5%. Все данные по воспроизводимости относятся к изотермическому режиму, при программировании температуры колонок погрешности возрастают в 1,5—2 раза.

Хроматограф «Цвет-6» может быть использован как для аналитических, так и для препаративных работ. Принадлежности для препаративной работы выполнены в виде приставки к хроматографу, включающей препаративные колонки диаметром 12 или 16 мм, длиной до 5 м и сборник фракции с четырьмя охлаждаемыми стеклянными ловушками. Выход отбираемых анализируемых компонентов производится через специальный обогреваемый до

400°C штуцер, заканчивающий иглой, входящей в ловушку через термостойкий колпачек-пробку. Проба вводится шприцем в специальный испаритель, смонтированный в одном блоке с выходным штуцером. Для записи хроматограммы на детектор через тройник подается лишь малая часть (1:500; 1:1000) выходящих из колонки компонентов. Управление сборником фракций осуществляется вручную, при этом следует ориентироваться по хроматограмме анализа. Препаративная приставка рассчитана на однократное введение до 2 мл жидкой пробы за цикл.

Пиролитическое устройство хроматографа «Цвет-6» распространяет его аналитические возможности на высокомолекулярные соединения, которые не могут быть непосредственно хроматографированы из-за низкой упругости пара или термической неустойчивости. В этом случае проба помещается в печь пиролиза и подвергается термодеструкции в инертной атмосфере (например, в гелии). Продукты пиролиза переносятся потоком газа-носителя в колонку и анализируются.

Если пиролиз проводится при постоянных условиях (температура и время пиролиза), то получаемые продукты типичны для конкретного анализируемого соединения и по их составу можно получить необходимую информацию об исходных высокомолекулярных соединениях (каучуках, полимерах, биологических препаратах и им подобных).

Пиролиз проводится в кварцевой трубке, нагреваемой электропечью в диапазоне температур до 1000°C. Погрешность установки температуры во всем диапазоне не более  $\pm 20$  град. Максимальные колебания установленной температуры не превышают  $\pm 10$  град. Управление печью производится пропорциональным терморегулятором. Пробы вводятся в зону пиролиза механической пипеткой на кварцевой или платиновой ложечке. Так как пиролиз ведется в потоке газа-носителя, продукты разложения быстро выводятся из высокотемпературной зоны, что предотвращает развитие побочных реакций продуктов термодеструкции. Существенное значение для получения воспроизводимых продуктов пиролиза имеет отсутствие примеси кислорода в газе-носителе, поэтому обычно пиролиз проводится в потоке гелия высокой чистоты или в очищенном бескислородном азоте. Воспроизводимость отношений площадей пиков продуктов пиролиза при последовательных анализах одного соединения при постоянных условиях находится на уровне 2—4%.

Пиролитическое устройство состоит из двух блоков: блока пиролиза (печи), устанавливаемого непосредственно на термостат колонок, и специального терморегулятора. Конструкция пиролитического устройства обеспечивает введение навески пробы без герметизации линии газа-носителя хроматографа.

Если необходимо определять очень малые концентрации примесей более сорбируемых, чем основные компоненты смеси, можно применить предварительное сорбционное накопление этих

примесей в охлаждаемой ловушке (обогащительное устройство). Ловушка выполнена в виде дозирующей трубки крана-дозатора, заполненной подходящим сорбентом, что позволяет сразу же после накопления и последующей термической десорбции включить ловушку в поток газа-носителя и ввести в аналитическую колонку накопленные примеси для разделения. Охлаждение ловушки производится соответствующим хладагентом в сосуде Дьюара; нагревается ловушка электропечью. Степень накопления определяется разностью сорбируемости примесей и основного компонента, емкостью и температурой ловушки, количеством пропущенной среды.

При правильном выборе условий возможно обогащение (повышение концентрации) в сто и более раз, что делает возможным измерение концентрации тяжелых примесей, недоступных прямому определению из-за ограниченной чувствительности детекторов.

Хроматограф «Цвет-6» имеет два частных, упрощенных варианта: «Цвет-5» и «Цвет-6А», отличающихся от основной модели лишь набором детекторов и, соответственно, ограниченными аналитическими возможностями.

Хроматограф «Цвет-5» имеет только ионизационные детекторы (дифференциальный ионизационно-пламенный, электроного захвата и термоионный), в отличие от «Цвет-6» он не снабжен дополнительным аналитическим оборудованием (приставками), но имеет двухканальную систему регистрации сигналов детекторов.

Хроматограф «Цвет-6А» снабжен дифференциальным ионизационно-пламенным и электронозахватным детекторами, а также катарометром. Система регистрации сигнала детектора не рассчитана на одновременную работу ионизационных детекторов (один канал). Дополнительное оборудование в обязательном комплекте хроматографа «Цвет-6А» не предусмотрено.

Аналитические возможности «Цвет-6А» являются в настоящее время типичными для универсальных лабораторных газовых хроматографов, выпускаемых за рубежом.

Технические характеристики приборов «Цвет-5» и «Цвет-6А» в соответствии с их комплектностью полностью совпадают с характеристиками хроматографа «Цвет-6».

### 3.5. Серия хроматографов «Цвет-100»

Начиная с 1972 г. Дзержинский филиал ОКБА организует широкое производство новых различных моделей лабораторных хроматографов, объединенных общим названием «Цвет-100».

Основной отличительной особенностью этой серии хроматографов является то, что различные по техническим характеристикам и аналитическим возможностям хроматографы состоят из ограниченного числа самостоятельных функциональных бло-

ков и узлов, объединенных общим стилем конструктивного и технологического исполнения.

Все блоки и узлы хроматографов серии «Цвет-100» (термостаты, газовые блоки, электронные блоки, детекторы) унифицированы, являются полностью взаимозаменяемыми и не требуют дополнительной наладки или настройки при включении в состав той или иной модели хроматографа. Каждый блок или узел имеет определенное назначение, что позволяет исключить из состава конкретных моделей хроматографа элементы, не используемые в требуемом режиме его работы.

Унифицированная система дает возможность выпуска хроматографов не только в виде комплектов моделей, но и в виде отдельных блоков или их наборов, которые, будучи добавлены к ранее приобретенной модели, расширяют аналитические возможности прибора. Это создает определенные удобства в работе, так как позволяет заменять отдельные неисправные или морально устаревшие блоки. Кроме того, в состав системы в дальнейшем могут быть введены новые блоки и узлы, имеющие иное функциональное назначение и аналитические возможности. Перечень унифицированных блоков и узлов, а также комплектность ряда моделей хроматографов серии «Цвет-100» приведены в табл. 11.

В состав каждой модели входит ионизационно-пламенный детектор, установленный на термостате колонок. Модели отличаются набором других детекторов и температурным режимом работы хроматографических колонок. Модели 101—110 предназначены как для изотермической работы, так и для работы в режиме программирования температуры колонок.

В унифицированной серии «Цвет-100» имеются модели — близкие аналоги ранее выпускавшимся хроматографам: «Цвет-2» — модель 101, «Цвет-3» — модель 102, «Цвет-4» — модель 114, «Цвет-6А» — модель 104, «Цвет-5» — модель 106 и «Цвет-6» — модель 110.

В комплект любой модели по специальному заказу могут быть введены обогащительное устройство для низкокипящих примесей и пиролитическая приставка с обычным или индукционным нагревом образца.

Технические характеристики и аналитические возможности унифицированных хроматографов серии «Цвет-100» в основном соответствуют, а в отдельных случаях превосходят характеристики и возможности описанного выше хроматографа «Цвет-6». Ниже приводятся краткие технические данные\* унифицированных элементов.

Термостат колонок ТК-15 представляет собой компактный настольный вертикальный шкаф для U-образных колонок из стекла и стали. Максимальная скорость линейного повышения

\* Характеристики, значения которых совпадают с таковыми хроматографа «Цвет-6», как правило, не приводятся.

Комплектность моделей хроматографов серии «Цвет-400»

| Наименование блоков                                                 | Номера моделей хроматографов |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                                                     | 101                          | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 |
| Термостат колонок ТК-45                                             | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Термостат детекторов ТД-46                                          | —                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Регулятор температуры РТ-09                                         | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Регулятор температуры РТ-47                                         | —                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Программатор температуры ИТ-05                                      | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   |
| Блок питания ионизационных детекторов и контроля температуры БПД-49 | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Блок питания катарометра и плотнометра БПК-20                       | —                            | 1   | —   | 1   | —   | —   | 1   | 1   | 1   | 2   | —   | —   | —   | 1   | —   | —   | 1   | —   | 1   | 2   |
| Измеритель малых токов ИМТ-05                                       | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 1   | 1   | 2   | 2   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 1   | 2   |
| Блок подготовки газов БПГ-37                                        | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   | —   | —   | —   | 1   | —   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Блок подготовки газов БПГ-38                                        | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Блок подготовки газов БПГ-48                                        | —                            | —   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | —   | —   | 1   | 2   | 2   | —   | 2   | 1   | —   | 1   | —   | 2   |
| Детектор постоянной скорости рекомбинации                           | —                            | —   | 1   | 1   | 1   | 1   | —   | —   | 1   | 1   | —   | 1   | 1   | —   | 1   | —   | —   | 1   | —   | 1   |
| Детектор ионизационно-пламенный                                     | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Детектор термометрический                                           | —                            | —   | —   | 1   | 1   | 1   | —   | —   | —   | 1   | —   | 1   | —   | —   | —   | 1   | —   | 1   | —   | 1   |
| Детектор теплопроводности                                           | —                            | 1   | —   | 1   | —   | —   | —   | 1   | 1   | 1   | —   | —   | —   | 1   | —   | —   | —   | 1   | 1   | 1   |
| Детектор плотности                                                  | —                            | —   | —   | —   | —   | —   | 1   | 1   | —   | 1   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 1   | —   | 1   | 1   |
| Автоматический электронный потенциометр КСП-4                       | 1                            | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 1   | 1   | 2   | 2   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 1   | 2   |

температуры 32 град/мин до 250°C и 24 град/мин до 400°C. Температура испарителя поддерживается с погрешностью не более  $\pm 1,5$  град, ошибка установки температуры испарителя меньше  $\pm 10$  град. Порог чувствительности установленного на термостате ионизационно-пламенного детектора менее  $2,5 \cdot 10^{-8}$  мг/сек по пропану. Для работы в препаративном режиме термостат ТК-45 не предназначен, для этой цели разрабатывается специальный термостат большего объема.

Термостат детектора ТД-16 с принудительной циркуляцией воздуха позволяет работать одновременно с двумя из трех детекторов, требующих термостатирования — теплопроводности, плотности и постоянной скорости рекомбинации.

Блок подготовки газов БПГ-37 используется для подготовки двух потоков газа-носителя. Двухступенчатая стабилизация расхода достигается регуляторами расхода и давления. Блок подготовки газов БПГ-38 предназначен для подготовки потоков водорода и воздуха. Блок подготовки газов БПГ-48 используется для одноступенчатой стабилизации (с помощью регулятора давления) одного потока газа-носителя.

Измеритель малых токов (электрометр) ИМТ-05 имеет диапазон измерения от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  а при погрешности измерения тока не более 1,5% на шкалу. В ИМТ-05 отсутствует выносной блок, при этом соединение ионизационного детектора со входом электрометра осуществляется антивибрационным кабелем, что позволяет избежать вредного воздействия вибраций термостатов на входную цепь. Источник токовой компенсации не вызывает смещения нулевой линии при переключении входных измерительных сопротивлений. В электрометр введен специальный источник для смещения нуля потенциометра, использование которого устраняет обычное смещение нулевого сигнала при переключении чувствительности регистрации.

Блок питания катарометра (плотнометра) БПД-20 позволяет устанавливать ток моста в пределах от 60 до 350 ма со стабилизацией выходного напряжения не хуже 0,05%. Изменение чувствительности регистрации кратное 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 выполняется с погрешностью не более  $\pm 1\%$ .

Блок питания ионизационных детекторов и контроля температуры БПД-19 является блоком питания всех ионизационных детекторов единым напряжением 300 в со стабильностью не хуже  $\pm 1\%$ . Контроль температуры осуществляется стрелочным прибором со шкалой 0—600°C. В блоке имеется автоматический регулятор температуры испарителя со шкалой от 50 до 500°C.

Программатор температуры ПТ-05 со шкалой от 50 до 400°C рассчитан на 22 фиксированных скорости линейного программирования температуры от 1 до 40 град/мин. Возвращение шкалы программатора в положение задания начальной температуры может осуществляться автоматически, что позволяет значительно улучшить воспроизводимость установки начальной температуры

при повторных циклах программирования. Благодаря этому воспроизводимость в режиме программирования практически доведена до значения воспроизводимости в изотермическом режиме. Регуляторы температуры РТ-09 и РТ-17 предназначены для установки и автоматического поддержания температуры термостата колонок и детекторов, соответственно. Погрешность установки температуры в интервале 50—400°С не превышает  $\pm (2-4)$  град.

Термоионный детектор ДТИ характеризуется порогом чувствительности, не превышающим  $5 \cdot 10^{-9}$  мг/сек (по метафосу). Ячейки детектора легко устанавливаются на термостат колонок. Детектор постоянной скорости рекомбинации ДПР с радиационным стабилизатором тока имеет порог чувствительности не более  $5 \cdot 10^{-10}$  мг/сек (по  $\gamma$ -гексахлорциклогексану). Максимальная рабочая температура детектора 300°С. Детектор теплопроводности и детектор плотности не претерпели изменений по сравнению с соответствующими детекторами «Цвет-6».

Все электронные и газовые блоки выполнены в стандартных одинаковых корпусах и при установке хроматографа соединяются кабелями и газовыми трубками.

Все детекторы могут изготавливаться и поставаться вместе с соответствующими комплектами запасных частей отдельно, вне комплекта той или иной модели хроматографа.

### 3.6. Наиболее часто встречающиеся неисправности газо-хроматографической аппаратуры

Приводимый в этом разделе (табл. 12) материал не претендует на полноту и учитывает лишь общие неполадки газо-хроматографической аппаратуры, не связанные с конструктивными особенностями конкретных моделей. При составлении табл. 12 использованы материалы ДФ ОКБА, а также фирм «Вариан», «Перкин-Элмер», «Хьюлетт-Паккард».

Некоторые из включенных в табл. 12 характерных признаков часто возникают не вследствие технических неисправностей аппаратуры, а из-за неумелого ее использования. Особо следует обратить внимание на следующее.

1. При монтаже и запуске нового хроматографа тщательно проверить герметичность всех газовых линий. Не реже одного раза в пол-года заполнять фильтры свежеприготовленными сорбентами.

2. Перед включением хроматографа после каждого перерыва в работе проверять качество резиновой прокладки в прижимном колпачке испарителя. При обнаружении признаков ее старения заменить прокладку на новую.

3. При работе с неустойчивыми соединениями периодически контролировать загрязненность испарителя и детектора газового хроматографа продуктами их разложения.

Таблица 12  
Наиболее часто встречающиеся неисправности газо-хроматографической аппаратуры, ошибки при ее эксплуатации и способы их устранения

| Неисправности (характерный признак)                                                                                                        | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                                                          | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 1. Переменный дрейф и (или) флуктуации (шум) нулевой линии при работе в изотермическом режиме                                              | 1. Плохое заземление прибора<br>2. Плохо продута колонка с еще не рабочей или долго не использовавшейся насадкой<br>3. Температура термостата колонок превышает предельно допустимую для используемой жидкой фазы. Слишком большой расход, создаваемый за счет легучести жидкой фазы<br>4. Негерметична линия газа-носителя<br>5. Загрязнены трубки, подводящие газ-носитель к детектору<br>6. Плохое регулирование скорости газ-носителя<br>7. Неисправен самописец | 1. Обеспечить хорошее заземление прибора<br>2. Отсоединить выход колонок от детектора и в течение нескольких часов при температуре на 20—40 град выше рабочей продуть колонку<br>3. Снизить температуру термостата колонок<br>4. Найти и устранить утечку газа<br>5. Прочистить и промыть или заменить трубки<br>6. Проверить работу регулятора давления, регулятора расхода или вентили тонкой регулировки<br>7. Закоротить вход самописца. Если дрейф продолжается, то неисправен самописец. Неполная устранение согласно инструкции к самописцу |
| 8а. Осторожно, чтобы не повредить чувствительные элементы, промыть блок детектора и выходные газовые линии бензолом и спиртом или ацетоном | 8. Для детекторов теплопроводности или плотности:<br>а) загрязнен блок детектора или выходные газовые линии                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

| Неисправности<br>(характерный признак) | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                      | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                        | <p>б) нестабильна температура термостата детектора</p> <p>в) повреждены нити чувствительных элементов</p> <p>г) неисправен блок питания детектора</p> <p>д) ток моста превышает предельно допустимую величину</p> <p>9. Для ионизационно-пламенного детектора:</p> <p>а) загрязнена ячейка детектора или электроды</p> <p>б) газ-носитель, водород или воздух содержат горючие примеси</p> | <p>8б. С помощью контрольного термометра или термопары проверить постоянство температуры в термостате. При нормальной работе для двухпозиционного терморегулятора нагреватели должны включаться через определенные промежутки времени. Для пропорциональных терморегуляторов яркость свечения контрольной лампочки (пропорциональная подаваемой на нагреватели мощности) должна оставаться постоянной. При неисправности терморегулятора, согласно инструкции к прибору, найти и устранить неисправность. Удостовериться в том, что нет щелей в теплоизоляции термостата детектора</p> <p>8в. Заменить чувствительные элементы или детектор</p> <p>8г. Согласно инструкции к прибору проверить работу блока питания детектора. Если блок неисправен, устранить неисправность</p> <p>8д. Снизить ток моста до допустимой величины</p> <p>9а. Прочистить ячейку детектора и электроды</p> <p>9б. Использовать чистые газы</p> |

## II. Синусоидальный дрейф нулевой линии

- в) плохое регулирование расхода водорода или воздуха
- г) включен зажигательный элемент в ячейке детектора
- д) установлена слишком высокая чувствительность электрометра, не соответствующая условиям анализа
- е) неисправен электрометр

### 10. Прибор установлен в неудачном месте

1. Нестабильна температура термостата колонки или детектора
2. Температура термостата меньше минимально-допустимой для данного прибора или для выбранных условий анализа (низкая температура термостата колонок и высокая испарителя)
3. Неисправен регулятор давления или регулятор расхода газа
4. Низкое давление газа-носителя на входе в прибор, которое не обеспечивает нормальную работу регулятора давления

9в. Проверить систему стабилизации расхода водорода и воздуха

9г. Отключить зажигательный элемент

9д. Снизить чувствительность

9е. Отсоединить детектор от электрометра (снять кабель). Если при этом беспорядочный дрейф нулевой линии сохранится, то неисправен электрометр. Устранить неисправность или заменить электрометр

10. Хроматограф нельзя устанавливать в местах, где он может подвергаться сильным сквознякам, колебаниям температуры или вибрациям

1. См. п. 1, 8б

2. У двухпозиционного терморегулятора контрольная лампочка зажигается с очень большими перерывами. У пропорционального терморегулятора контрольная лампочка зажигается и гаснет

3. Устранить неисправность или заменить регулятор давления или регулятор расхода

4. Повысить давление газа-носителя на входе в прибор

## III. Постоянный дрейф нулевой линии в одном направлении при работе в изотермическом режиме

1. Для детектора теплопроводности или плотности:
- а) возрастает или уменьшается температура блока детектора

1а. Подождать, пока блок детектора прогреется или остынет до заданной температуры

| Неисправности<br>(характерный признак)                                                                 | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                      | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <p>IV. При программировании температуры наблюдаются беспорядочные смещения или дрейф нулевой линии</p> | <p>б) неисправна система терморегулирования термостата детектора или колонок</p> <p>в) газ-носитель содержит кислород, окисляющий чувствительные элементы и изменяющий их сопротивление</p> <p>г) ток моста превышает допустимый для данного детектора и выбранных условий анализа (температура, природа газа-носителя)</p> <p>д) повреждены чувствительные элементы</p> <p>е) неисправен блок питания детектора</p> <p>2. Для ионизационных детекторов — неисправен электрометр</p> <p>1. Повышение фоновых сигнала за счет увеличения улетучивания жидкой фазы из колонки при программировании температуры</p> | <p>1б. См. п. I, 8б</p> <p>1в. Использовать газ-носитель, не содержащий кислорода</p> <p>1г. Снизить ток моста или температуру детектора. Использовать газ-носитель с большей теплопроводностью</p> <p>1д. Сменить детектор или чувствительные элементы</p> <p>1е. Пользуясь инструкцией к прибору найти неисправность в блоке питания или заменить его</p> <p>2. Устранить неисправность по инструкции к прибору</p> <p>1. Использовать двухколоночную систему. Продуть колонки газом-носителем при температуре на 20—50 град выше, чем верхний предел программирования температуры. Использовать колонки с меньшим содержанием жидкой фазы, снизить верхний предел программирования температуры, загустить сигнал детектора. Некоторые жидкие фазы характеризуются большой летучестью, поэтому применение их при работе с программированием температуры невозможно</p> |

V. Резкие всплески через неодинаковые промежутки времени

2. Скорости потоков газа-носителя в сравнительной и измерительной колонках не одинаковы
3. Загрязнена колонка
4. Регуляторы расхода не обеспечивают постоянство расхода газа-носителя
5. При работе с ионизационно-пламенным детектором:
  - а) скорости потоков водорода и воздуха в измерительном и сравнительном детекторах неодинаковы
  - б) установлена слишком высокая чувствительность

1. Резкие изменения атмосферного давления в помещении (открытие дверей, окна, включение вентиляции)
2. Резкие колебания напряжения в электрической сети
3. Электрические помехи во внешних межблочных соединениях. Силовые провода расположены рядом с проводами измерительной схемы

2. Уравнять скорости газа-носителя в сравнительной и измерительной колонках

3. Продуть колонки газом-носителем при температуре на 20—50 град выше верхнего предела программирования

4. Заменить регуляторы расхода

- 5а. Установить равные расходы водорода и воздуха в измерительном и сравнительном детекторах

- 5б. При работе на наиболее чувствительных шкалах электрометра дрейф нулевой линии может быть следствием изменения температуры ячейки детектора и электрических соединений.

Переключить электрометр на более грубую шкалу

1. Установить хроматограф в помещении, не имеющем помех или экранировать прибор

2. Включить прибор через стабилизирующий трансформатор

3. Тщательно изолировать силовые провода от проводов измерительной схемы

| Неисправности<br>(характерный признак)                                                                          | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                               | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <p>VI. Короткие всплески или пики через одинаковые промежутки времени</p> <p>VII. Проба введена — пиков нет</p> | <p>4. Для ионизационных детекторов:</p> <p>а) в пламя ионизационно-пламенного детектора попадают мельчайшие частицы пыли, насадки колонки, наполнителя фильтров воздушной или водородной линии</p> <p>б) загрязнены изоляторы или штеккерные разъемы</p> <p>в) неисправен электрометр</p> <p>5. Неисправен блок питания детектора теплопроводности или плотности</p> <p>1. Конденсация паров в линии газа-носителя, вызывающая его пробуккивание через конденсат</p> <p>2. Слишком высок уровень жидкости в подключенном к детекторам теплопроводности или плотности мыльно-пенном измерителе скорости потока</p> <p>3. Резкие периодические колебания напряжения в сети</p> <p>1. Проба не ввелась: негерметичен шприц, газовый кран-дозатор или уплотнительная резиновая прокладка в головке испарителя</p> | <p>4а. Продуть линию водорода, воздуха и газа-носителя. Тщательно уплотнить концы колонок и выходы фильтров (2—3 мм слоем стеклянной ваты или металлической сетки)</p> <p>4б. Промыть спиртом изоляторы и штеккерные разъемы</p> <p>4в. См. п. 1, 9-е</p> <p>5. Пользуясь инструкцией к прибору найти и устранить неисправность</p> <p>1. Прогреть и продуть или промыть линию газа-носителя для удаления конденсата.</p> <p>2. Отсоединить мыльно-пенный измеритель скорости потока от хроматографа</p> <p>3. Включить прибор через стабилизирующий трансформатор</p> <p>1. Заменить шприц или уплотнительную резиновую прокладку в головке испарителя. Проверить герметичность газового крана-дозатора</p> |

VIII. Малые пики при нормальном времени удерживания

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>2. Газ-носитель не поступает в детектор</p> <p>3. Низкая температура испарителя. Проба не испаряется</p> <p>4. Низкая температура термостата колонок или детектора. Проба конденсируется в колонке или в трубках, подводящих газовый поток к детектору</p> <p>5. Не горит пламя в ионизационно-пламенном детекторе</p> <p>6. Нет напряжения питания детектора или не включен электрометр (только для ионизационных детекторов)</p> <p>7. Неисправен самописец</p> <p>1. Проба ввелась не полностью: во время ввода пробы происходит утечка из шприца или через резиновую прокладку в головке испарителя. При дозировании газовых проб — негерметичен кран-дозатор</p> <p>2. Негерметичен участок газовой схемы прибора, находящийся после испарителя</p> <p>3. Слишком большое «заглубление» сигнала</p> <p>4. Недостаточная величина пробы</p> <p>5. Нет напряжения питания детектора (только для ионизационно-пламенного детектора)</p> | <p>2. Проверить скорость газа-носителя на выходе из колонки и на выходе из детектора. Линия газа-носителя может быть забита или негерметична</p> <p>3. Ввести в испаритель легколетучие вещества (гексан или ацетон). Если хроматограф регистрирует легколетучие вещества — повысить температуру испарителя</p> <p>4. Повысить температуру термостата колонок или термостата детектора</p> <p>5. Проверить наличие пламени, если оно не горит, зажечь его</p> <p>6. Включить питание детектора. Проверить исправность кабеля, соединяющего детектор с электрометром. Проверить напряжение питания детектора по инструкции</p> <p>7. См. п. 1, 7</p> <p>1. Заменить шприц или резиновую прокладку в головке испарителя. Устранить утечку газа в кране-дозаторе</p> <p>2. Найти и устранить утечки в газовой схеме</p> <p>3. Повысить чувствительность системы регистрации сигнала детектора</p> <p>4. Увеличить величину пробы</p> <p>5. Включить напряжение питания детектора. Проверить наличие напряжения между электродами детектора</p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



| Неисправности<br>(характерный признак)               | Возможная причина                           | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                    | 2                                           | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| IX. Малые пики и<br>увеличенное время<br>удерживания | 6. Детектор работает в неоптимальном режиме | <p>6. Для детектора теплопроводности: увеличить ток моста детектора (но не более предельно-допустимого для выбранных условий анализа), снизить температуру детектора, использовать газ-носитель с большей теплопроводностью.</p> <p>Для детектора плотности: установить оптимальные расходы сравнительного и измерительного потоков газа. Использовать газ-носитель возможно больше отличающийся по молекулярной массе от анализируемого вещества. Понизить температуру детектора</p> <p>Для ионизационно-пламенного детектора: установить оптимальные расходы воздуха и водорода при данной скорости газа-носителя. Прочистить ячейку детектора и в особенности электроды и изолятор электрода коллектора.</p> <p>Для термийонного детектора: недостаточен расход водорода, слишком велик расход газа-носителя. Кончается срок эксплуатации таблетки</p> <p>Для детектора захвата электронов: загрязнен радиоактивный источник, камера детектора или подводящие газовые линии. В газе-носителе присутствуют электроноакцепторные вещества</p> <p>1. Увеличить скорость газа-носителя. Если линия газа-носителя засорена, найти и устранить засорение</p> |
|                                                      | 1. Малая скорость газа-носителя             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

X. Невоспроизводимость\* времен удерживания более 2% в изотермическом режиме и 5% в режиме программирования температуры

2. Непрерывная утечка газа-носителя через резиновую прокладку в головке испарителя или в месте соединения испарителя с колонкой
3. Низкая температура колонки
4. Слишком длинная колонка
1. Негерметична линия газа-носителя
2. Нестабилен поток газа-носителя
3. Температура в термостате отклоняется от заданной
4. Начальная температура колонки отклоняется от заданной при работе с программированием температуры
5. Не воспроизводится время введения анализируемого образца в колонку
6. Малое время удерживания компонента
7. Перегрузка колонки анализируемым веществом

2. Закрутить прижимной колпачок резиновой прокладки в головке испарителя, сменить резиновую прокладку, устранить утечки газа в соединении испарителя с колонкой
3. Повысить температуру термостата
4. Заменить колонку на более короткую
1. Найти и устранить негерметичность газовой схемы
2. Неисправны регуляторы давления или регуляторы расхода
3. При работе в изотермическом режиме см. п. I, 8б. При работе с программированием температуры: проверить воспроизводимость установки начальной температуры программирования, если она превышает заданную увеличить продолжительность охлаждения термостата. Проверить исправность работы программатора
4. По достижении заданной температуры в термостате перед началом анализа необходимо выждать не менее 5—10 мин
5. Продолжительность ввода пробы не должна превышать 2—3 сек. Температура испарителя должна поддерживаться в пределах  $\pm 5$  град от заданной
6. Воспроизводимость времени удерживания с указанной точностью реально достигается только для компонентов пробы, удерживаемых колонкой в несколько раз больше, чем несорбируемый газ
7. Уменьшить величину вводимой пробы

\* Воспроизводимость оценивается как относительная средняя квадратичная ошибка.

| Неисправности<br>(характерный признак)                   | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                      | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                        | 2                                                                                                                                                                                                                                                      | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| XI. Отрицательные пики на хроматограмме                  | 8. Унос неподвижной фазы из колонки                                                                                                                                                                                                                    | 8. Снизить температуру колонки и (или) скорость газа-носителя. Использовать колонку с меньшим количеством жидкой фазы                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                          | 9. Резкое изменение температуры помещения                                                                                                                                                                                                              | 9. Температура помещения, в котором установлен прибор не должна изменяться более, чем на $\pm 3$ град                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                          | 1. Неправильно подсоединен самописец. Перепутано подсоединение проводов на входе                                                                                                                                                                       | 1. Подсоединить самописец согласно инструкции                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | 2. Проба введена не в рабочую, а в сравнительную колонку (для двухколоночной схемы)                                                                                                                                                                    | 2. Ввести пробу в рабочую колонку                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                                                          | 3. Переключатель полярности сигнала в неправильном положении                                                                                                                                                                                           | 3. Изменить полярность сигнала                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| XII. Пики на хроматограмме записываются в разные стороны | 1. Теплопроводность одних анализируемых веществ больше, других меньше, чем газа-носителя (для детектора теплопроводности). Молекулярные массы одних компонентов анализируемой смеси больше, других меньше, чем газа-носителя (для детектора плотности) | 1. Сменить газ-носитель. Записывать нулевой сигнал детектора на середине шкалы самописца (в этом случае исключается возможность использования электронного интегратора для измерения площадей пиков) или записывать нулевой сигнал детектора на электрическом нуле самописца и в процессе анализа изменять полярность сигнала (в этом случае интегрирование хроматограмм возможно) |
|                                                          | 2. Не включено питание ионизационно-пламенного детектора                                                                                                                                                                                               | 2. Включить питание ионизационно-пламенного детектора                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| XIII. Появление дополнительных пиков на хроматограмме    | 1. Из колонки выходит высококипящее вещество (вещества) от предыдущих пусков пробы                                                                                                                                                                     | 1. Дождаться выхода всех веществ от предыдущих проб                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

XIV. Образование ступеней на нулевой линии. Нет возвращения к нулю. Пики регистрируются с плоскими вершинами

2. Примеси в газе-носителе или влага, сконденсировавшиеся на холодной части начала колонки, выходят из колонки при программировании температуры
3. Разложение, окисление или гидролиз компонентов анализируемой смеси

4. Загрязнение пробы от посуды, шприца, уплотнительной резинки испарителя и т. д.

1. Неправильно отрегулирована чувствительность самописца

2. Плохо заземлен хроматограф или самописец
3. На самописец действуют небольшие электрические помехи

4. Конденсация, разложение или коксование анализируемых веществ на чувствительных элементах детектора теплопроводности или плотности

2. Заменить содержимое фильтра на линии газа-носителя. Использовать более чистый и сухой газ-носитель

3. Уменьшить температуру испарителя. Заменить наполнитель колонки, если он вызывает разложение пробы. Использовать стеклянные колонку и вкладыш в испаритель. Применять газ-носитель, не содержащий кислорода. Обеспечить тщательную осушку газа-носителя

4. Микрошприцы обладают «памятью» к компонентам предыдущих проб. Поэтому, для исключения загрязнения пробы микрошприцы должны быть тщательно вымыты чистым легколетучим растворителем. Проба должна храниться в тщательно вымытой посуде. Сменить резинку испарителя

1. Перо самописца может быть легко смещено рукой, при этом оно не возвращается в установленное положение или возвращается очень медленно.

Отрегулировать чувствительность самописца согласно инструкции к прибору

2. Обеспечить хорошее заземление хроматографа или самописца

3. Подсоединить фильтрующий конденсатор (0,25 мкф, 150 в) на входе самописца между плюсом или минусом и землей. Проверить, какое положение является лучшим.

4. Заменить чувствительные элементы или детектор

| Неисправности<br>(характерный признак)                       | Возможная причина                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Метод проверки и устранения неисправностей                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                            | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| XV. Перо самописца не удается установить в любую точку шкалы | <p>1. Для детектора теплопроводности или плотности:</p> <p>а) чувствительные элементы значительно различаются по сопротивлению</p> <p>б) неисправен блок питания детектора</p> <p>2. Для ионизационных детекторов:</p> <p>а) большой фоновый сигнал из колонки за счет улетучивания жидкой фазы</p> <p>б) загрязнена ячейка детектора</p> <p>в) неисправен электрометр</p> <p>г) водород, питающий ионизационно-пламенный детектор, содержит горючие примеси. Загрязнена линия водорода</p> <p>3. Слишком высокая скорость газа-носителя</p> | <p>1а. Заменить чувствительные элементы или детектор</p> <p>1б. Устранить неисправность в блоке питания детектора или заменить его</p> <p>2а. Понизить температуру термостата колонок, использовать колонку с более термостабильной фазой</p> <p>2б. Прочистить и промыть ячейку детектора</p> <p>2в. Отсоединить детектор от электрометра. Если при этом самописец не может быть установлен в нулевое положение, то неисправен электрометр.</p> <p>Устранить неисправность электрометра или заменить его</p> <p>2г. Пламя водорода желтого цвета. При нормальной работе оно должно быть бесцветным. Использовать для питания детектора только электролитический водород. Промыть линию водорода. Сменить набивку фильтров на линии водорода. Сменить трубки и шланги, подводящие водород к прибору</p> <p>3. Уменьшить скорость потока газа-носителя</p> |

XVI. Регистрируемые пики имеют срезаемые вершины

4. Скорость газа-носителя в сравнительной и измерительной колонках значительно различаются (для двухколоночной схемы)
5. Загрязнен испаритель или соединительные газовые линии
6. Неисправен или неправильно подсоединен самописец
1. Неправильно отрегулирована чувствительность самописца. Поврежден реохорд самописца или произошло механическое заклинивание системы привода
2. Перегружен электрометр
3. Сигнал детектора вышел за пределы линейного динамического диапазона (характерно для детектора захвата электронов)

4. Установить одинаковые расходы газа-носителя через сравнительную и измерительную колонки.

Проверить герметичность линии газа-носителя

5. Прочистить и (или) промыть испаритель и соединительные газовые линии

6. Закоротить вход самописца. Если при этом перо самописца не устанавливается на ноль, то он неисправен. Неполадки устранить согласно инструкции к самописцу

1. Отрегулировать усилитель самописца по инструкции к прибору. Проверить работу самописца с источником постоянного тока

2. Уменьшить величину вводимой пробы. Включить на электрометре меньшее входное сопротивление.

3. Уменьшить величину вводимой пробы

# ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### 1.1. Типовые задачи и основные приемы качественного анализа

Из типовых задач, встречающихся в практике качественного газо-хроматографического анализа, наиболее распространенной является задача по *определению групповой принадлежности вещества*, содержащихся в анализируемом образце, т. е. отнесение их к тому или иному гомологическому ряду (углеводородов, спиртов, альдегидов, кислот и т. д.).

Попытки решения этой задачи с помощью одних только газо-хроматографических данных могут привести как к однозначному (положительному или отрицательному) ответу, так и к неоднозначному, в зависимости от используемой методики и наличия соответствующей аппаратуры. Например, могут быть получены данные, свидетельствующие лишь об отсутствии в пробе представителей определенных интересующих классов химических соединений, но не гарантирующие отсутствия или присутствия других.

Вторая, часто решаемая задача качественного газо-хроматографического анализа, заключается в *идентификации вещества* или компонента смеси, т. е. определение его как химического индивидуума.

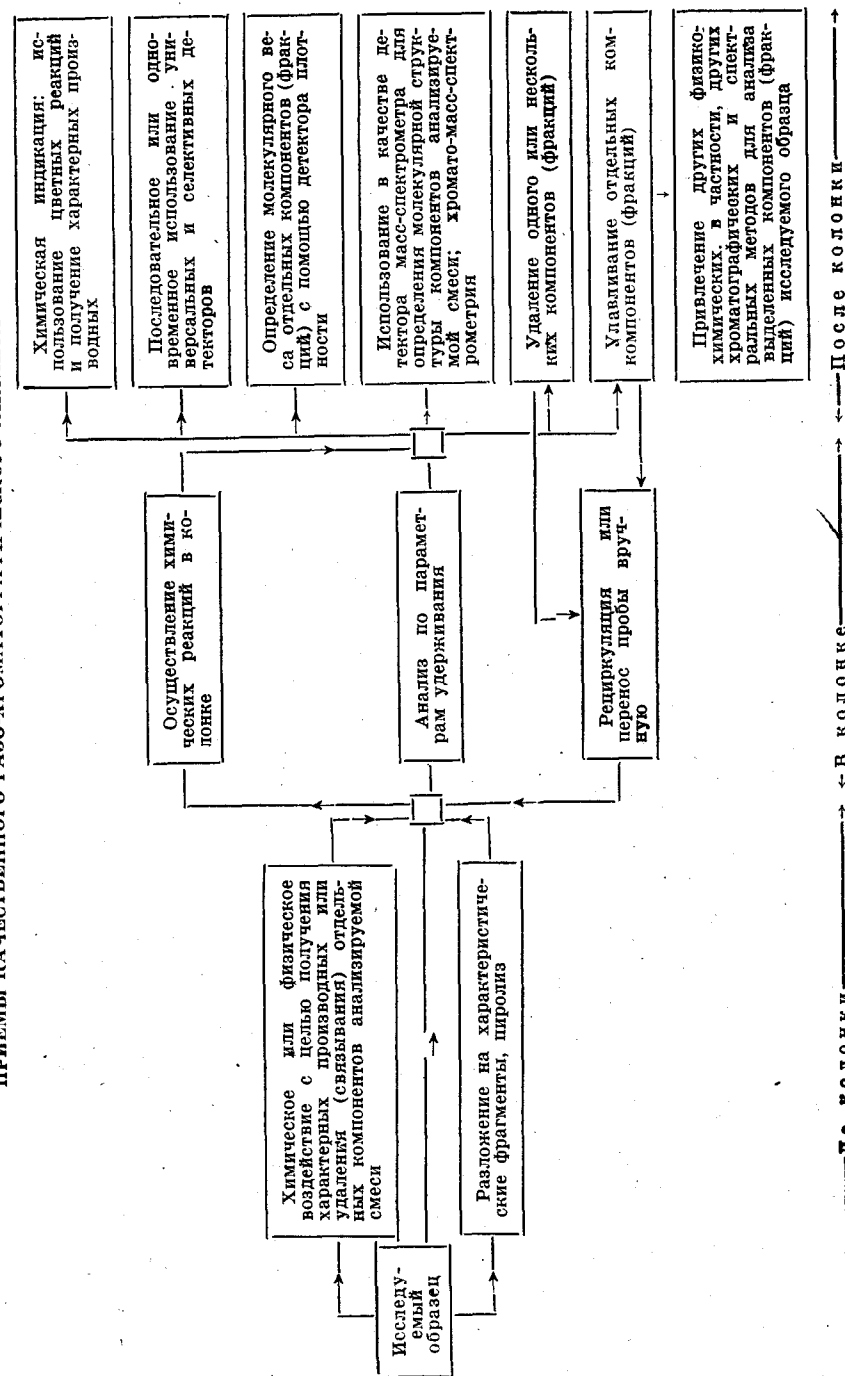
Хотя имеется принципиальная возможность положительного решения и этой задачи чисто хроматографическим путем, все же более надежными являются доказательства, основанные на сочетании газовой хроматографии и других методов исследования.

Качественное исследование анализируемых соединений основывается на следующем:

1) измерениях абсолютных или относительных параметров удерживания (удерживаемых объемов или времен удерживания) на различных неподвижных фазах;

2) сопоставлении сигналов (откликов) детекторов различного принципа действия (универсальных и избирательно реагирующих на представителей отдельных классов химических соединений);

ПРИЕМЫ КАЧЕСТВЕННОГО ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



3) детектировании исследуемых соединений с помощью плотногомер или масс-спектрометра, объединенного с газовым хроматографом, с целью определения молекулярного веса, а в последнем случае, также и молекулярной структуры выходящих из колонки компонентов;

4) проведении химических реакций в аналитической хроматографической колонке или в специальных микрореакторах, замыкающих к ней, одновременно и параллельно процессу разделения, с целью получения из анализируемых веществ характерных производных или соединений с характерной окраской, продуктов пиролизического расщепления и т. п., см. схему на стр. 151.

В настоящем руководстве рассмотрены лишь некоторые, получившие широкое распространение, приемы качественного газохроматографического анализа.

## 1.2. Параметры удерживания

При сохранении в ходе опыта постоянными температуры колонки (изотермическая хроматография) и скорости газа-носителя основными качественными характеристиками являются следующие параметры: удерживаемый объем (объем удерживания)  $V_R$  и время удерживания  $t_R$  анализируемого вещества.

На величину этих параметров влияют следующие факторы:

а) состав, свойства и количество неподвижной фазы (адсорбента — в газо-адсорбционной хроматографии и, отдельно, твердого носителя и нанесенной на него стационарной фазы — в газожидкостной хроматографии);

б) условия проведения опыта — температура колонки и скорость газа-носителя;

в) конструктивные особенности используемой аппаратуры — свободные (так называемые «мертвые») объемы колонки, испарителя (дозатора), детектора и соединяющих их газовых линий;

г) метод дозирования и размер пробы\* (опасность перегрузки колонки, содержащей неподвижную жидкую фазу на твердом носителе и, особенно, адсорбент);

д) природа газа-носителя, а также перепад давлений газа-носителя на входе и выходе колонки.

С целью стандартизации определений и формы представления результатов различают следующие параметры удерживания.\*\*

\* И то и другое влияет не только на параметры удерживания, но и на форму пика (отклонения от гауссовой), что позволяет обнаруживать эти искажающие влияния. Чтобы избежать ошибок при качественных определениях рекомендуется вводить в хроматограф как можно меньшие количества анализируемых веществ (требуется высокочувствительные детектирование и регистрация сигнала детектора).

\*\* Приводятся выдержки из «Предварительных рекомендаций по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии» с некоторыми отклонениями от оригинального текста, уточнениями и дополнениями, см. [14].

Неисправленный объем удерживания или неисправленный удерживаемый объем  $V_R$  — объем газа-носителя, необходимый для достижения максимальной концентрации элюируемого вещества в потоке на выходе из колонки; он выражается уравнением

$$V_R = t_R F_k,$$

где  $t_R$  — время удерживания, т. е. время, необходимое для достижения максимальной концентрации элюируемого вещества в потоке газа-носителя на выходе из колонки, считая от момента ввода пробы;  $F_k$  — объемная скорость газа-носителя, измеренная при давлении, существующем на выходе из колонки, и при температуре колонки.

Поскольку объемную скорость газа-носителя, как правило, измеряют при температуре окружающей среды  $T_p$ , отличающейся от температуры колонки  $T$ , при вычислении удерживаемых

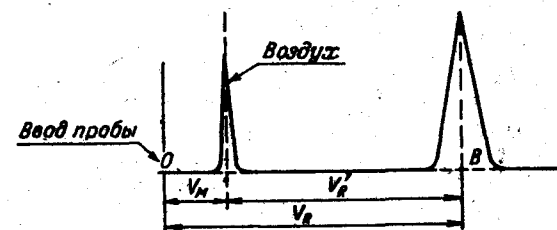


Рис. 55. Типичная хроматограмма индивидуального вещества и несорбируемого газа (воздуха).

объемов следует использовать исправленное значение объемной скорости:

$$F_k = F_{cp} \frac{T_k}{T_{cp}},$$

где  $F_{cp}$  — объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре окружающей среды.

Значение  $V_R$  соответствует отрезку  $OB$  на рис. 55, если по оси абсцисс отложен объем газа-носителя; если по оси абсцисс отложено время, то отрезок  $OB$  на рис. 55 отвечает неисправленному времени удерживания  $t_R$ .

Неисправленные удерживаемые объемы и времена удерживания могут быть использованы для качественной характеристики соединения лишь при проведении анализа в строго заданных условиях на одном и том же приборе. Для сопоставления получаемых величин удерживаемых объемов с литературными данными или со значениями  $V_R$ , полученными на другом приборе или в иных условиях (для той же неподвижной фазы и температуры колонки), необходимо вводить ряд поправок: на объем

газа-носителя, не принимающий участия в вымывании компонентов пробы, на градиент давления газа-носителя по слою неподвижной фазы и на количество неподвижной фазы.

В зависимости от того, какие поправки учитываются, различают следующие величины удерживания.

Приведенный удерживаемый объем  $V'_R$  выражается следующим образом:

$$V'_R = V_R - V_M,$$

где  $V_M$  — объем удерживания прибора,\* представляет собой не-исправленный объем удерживания несорбирующейся пробы и является объемом газа-носителя, который требуется для переноса пробы от точки ввода до точки детектирования при давлении, существующем на выходе из колонки. Он включает свободные объемы колонки, дозатора (испарителя), детектора и соединительных линий.  $V_M$  может быть легко определен введением вещества, для которого коэффициент распределения очень мал по сравнению с его значением для других компонентов. Обычно (при работе с катарометром или плотномером) для этой цели используют азот, воздух или благородные газы.\*\*

Аналогичным образом можно рассчитать приведенное время удерживания  $t'_R$ :

$$t'_R = t_R - t_M.$$

В этом выражении  $t_M$  отвечает «мертвому» времени удерживания.

Исправленный удерживаемый объем или исправленный объем удерживания  $V_R^0$  находят из уравнения

$$V_R^0 = K_p V_R.$$

Коэффициент  $K_p$  учитывает градиент давления в равномерно заполненной колонке постоянного диаметра:

$$K_p = \frac{3}{2} \left[ \frac{(p_{\text{вх}}/p_{\text{вых}})^2 - 1}{(p_{\text{вх}}/p_{\text{вых}})^3 - 1} \right],$$

где  $p_{\text{вх}}$  и  $p_{\text{вых}}$  — давление газа-носителя на входе и выходе колонки, соответственно.

При использовании коэффициента  $K_p$  учитывается сжимаемость подвижной фазы.

\* Иногда его называют также «мертвым» объемом прибора.

\*\* При дозировании анализируемого образца (находящегося в любом агрегатном состоянии) трудно избежать одновременного введения в поток газа-носителя небольших количеств воздуха, пик которого удобно использовать для расчета  $V_M$ . При работе с ионизационно-пламенным детектором величину  $V_M$  часто рассчитывают по пику метана, который вводят непосредственно перед дозированием анализируемого образца.

Итак, при написании (представлении) параметров удерживания нолик в индексе (сверху) означает, что внесена поправка на давление, а штрих означает, что измерения произведены с отсчетом от пика воздуха или другого несорбируемого газа.

Если при определении объема удерживания учитываются обе поправки: на объем газа, не принимающего участия в вымывании хроматографируемого соединения с неподвижной фазы  $V_M$ , и на сжимаемость газа-носителя в колонке  $K_p$ , получают истинный (эффективный) удерживаемый объем  $V_N$

$$V_N = K_p V'_R.$$

Наконец, приведение объема газа-носителя  $V_N$  к нормальной температуре ( $0^\circ \text{C}$ ) и отнесение его к 1 г неподвижной фазы дает возможность определить принципиально новую физико-химическую константу соединения — его удельный удерживаемый объем  $V_g$

$$V_g = \frac{V_N \cdot 273}{m_{\text{н.ф}} \cdot T_k},$$

где  $T_k$  — абсолютная температура колонки,  $^\circ \text{K}$ ;  $m_{\text{н.ф}}$  — масса неподвижной фазы, г.

Измерение удельных удерживаемых объемов лежит в основе исследования физико-химических свойств веществ методом газовой хроматографии, так как они являются такими же характерными константами, как температура плавления (кипения), показатель преломления и плотность.

Однако в практике качественного газо-хроматографического анализа  $V_g$  используются редко, поскольку их расчет возможен лишь при использовании прецизионной аппаратуры, позволяющей точно измерять абсолютные значения температуры колонки и скорость газа-носителя. Кроме того, для их определения необходимо знать количество неподвижной фазы в колонке, экспериментальное определение которого с высокой точностью при работе в газо-жидкостном варианте, особенно при использовании капиллярных колонок, встречает практические трудности. Поэтому в повседневной практике гораздо большее распространение получили относительные параметры удерживания: относительный удерживаемый объем и относительное время удерживания.

В литературе относительное удерживание\* пары соединений

\* Величина относительного параметра удерживания зависит от температуры колонки, природы анализируемых соединений и неподвижной фазы. Поэтому величиной  $r$  пользуются для характеристики способности неподвижной фазы к разделению интересующей пары веществ при заданной температуре.

обычно обозначается символом  $r$ ; рассчитывается оно по формулам:

$$r = \frac{V_{g1}}{V_{g2}} = \frac{V_{N1}}{V_{N2}} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}} = \frac{t'_{R1}}{t'_{R2}},$$

где индексы «1» и «2» относятся к веществам. Вещество 2 является стандартным.

Если выполняются условия

$$V_M(t_M) \ll V_{R1}(t_{R1}) \text{ и}$$

$$V_M(t_M) \ll V_{R2}(t_{R2}),$$

то относительное удерживание можно найти из соотношений:

$$r = \frac{V_{R1}}{V_{R2}} = \frac{t_{R1}}{t_{R2}}.$$

Наиболее надежные данные получают непосредственно из хроматограмм разделения смесей, в которые уже введены внутренние стандарты. Этим обеспечивается идентичность условий опыта для исследуемого и стандартного компонентов; измеряются же только соответствующие расстояния на диаграммной ленте, отвечающие приведенным параметрам удерживания.

В настоящее время рекомендуется, когда это возможно, использовать в качестве внутренних стандартов  $n$ -алканы. Если неудобно или невозможно использовать  $n$ -алканы, следует применять стандартные вещества, величины удерживания которых относительно  $n$ -алканов известны.\*

Еще более удобно и целесообразно определять параметры удерживания относительно двух  $n$ -алканов, один из которых имеет меньшее, а другой — большее время удерживания, чем интересующее соединение. При этом появляется возможность представлять данные об относительных величинах удерживания в форме так называемых *индексов удерживания Ковача* (см. стр. 161).

### 1.3. Качественный анализ по параметрам удерживания

#### 1.3.1. Использование эталонных соединений (метод метки)

Метод заключается в добавлении к проанализированному образцу известного эталонного соединения (метки) с последующим хроматографированием в тех же условиях и сопоставлением исходной и конечной хроматограмм.

\* Например, этилметилкетон, циклогексанол, циклогексанон и др. Не следует применять стандарты с очень малым объемом удерживания в принятых условиях анализа.

Обычно этот метод применяется для решения одной из наиболее часто встречающейся в практике задач, а именно, для отождествления пиков соединений, присутствие которых в анализируемом образце ожидается.

Однозначный (отрицательный) результат получается при несовпадении числа пиков на исходной и конечной хроматограммах (на последней регистрируется одним пиком больше).

Увеличение высоты (площади) одного из пиков на конечной хроматограмме без изменения их числа может быть вызвано и случайным наложением. В этом случае положительный вывод можно сделать более или менее уверенно, если только такая же картина сохранится при хроматографировании образца с эталоном, по крайней мере, на трех колонках, содержащих неподвижные фазы различной природы.

Так, например, методом метки идентификацию компонентов смеси углеводородов парафинового, олефинового и ацетиленового рядов можно проводить по результатам хроматографирования на колонках, содержащих следующие неподвижные фазы:

- а) неполярную — сквалан или апиезон;
- б) средней полярности — динонилфталат (трикрезилфосфат) или какой-либо из полиэфиров;
- в) сильно полярную или комплексообразующую —  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитрил или насыщенный раствор азотнокислого серебра в этиленгликоле.

С такой же осторожностью следует подходить к положительным заключениям о тождественности и при косвенной идентификации анализируемых веществ по литературным данным об их относительном удерживании на какой-либо известной неподвижной фазе.

#### 1.3.2. Графические зависимости параметров удерживания

Простейшей является линейная зависимость между логарифмом объема (времени) удерживания членов гомологического ряда и каким-либо их свойством (закономерно изменяющимся в пределах данного ряда), например, числом атомов углерода в молекуле, числом метиленовых групп, температурой кипения и т. п.

Угловой коэффициент прямых линий на графиках, типа представленных на рис. 56, определяется природой хроматографируемых соединений, природой неподвижной фазы, а также условиями хроматографического анализа (температурой и скоростью газа-носителя).

Использование таких графиков позволяет устанавливать принадлежность соединения к тому или иному гомологическому ряду. Можно решать и обратные задачи, например, исходя из хроматографических данных находить значения температур кипения анализируемых соединений.



Метод имеет, однако, ряд ограничений. В частности, применительно к алканам строгая линейная зависимость между  $\lg V_R(t_R)$  и температурой кипения сохраняется лишь для линейных гомологов (углеводородов одинаковой степени разветвления).

На удерживание алициклических и ароматических углеводородов большое влияние оказывает величина молекулярного веса; заметные отклонения от линейной зависимости между  $\lg V_R(t_R)$  и температурой кипения отмечаются уже для гомологов, различающихся более, чем на три  $\text{CH}_2$ -группы. Зато в пределах одной брутто-формулы, т. е. для изомеров, различающихся структурой боковой цепи, наблюдается линейность между  $\lg V_R(t_R)$  и температурой кипения (рис. 57).

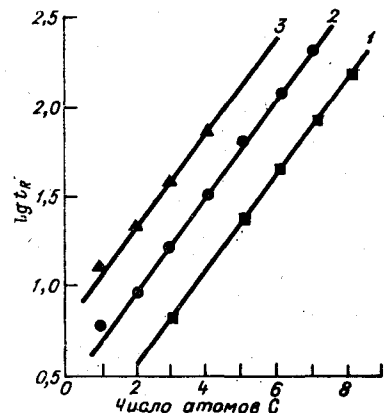


Рис. 56. Зависимости логарифма приведенного времени удерживания сополимером стирола и дивинилбензола при 200°C представителей различных гомологических рядов от числа атомов углерода в молекулах:

1 — n-алканы; 2 — n-спирты; 3 — n-алкилацетаты.

В этом случае измерения времен удерживания или удерживаемых объемов можно проводить при различных температурах колонки, что важно при анализе смесей компонентов, резко различающихся по температурам кипения.

При необходимости идентификации соединений, принадлежащих к нескольким гомологическим рядам, целесообразно сопоставлять на одном графике параметры удерживания интересующих веществ на неподвижных фазах различной природы. При этом хроматографирование должно проводиться в стандартных условиях;\* параметры удерживания можно откладывать по осям графика как в равномерной (рис. 58, а), так и в логарифмической (рис. 58, б) шкале.

\* С целью исключения влияния возможных колебаний в условиях хроматографирования рекомендуется измерять относительные параметры удерживания.

Для качественных определений можно использовать также зависимость между логарифмом удерживаемого объема или времени удерживания представителей различных гомологических рядов и безразмерным параметром  $Z_T$  — отношением абсолютной температуры кипения веществ к абсолютной температуре колонки (°K):

$$Z_T = T_{\text{кип}}/T_K.$$

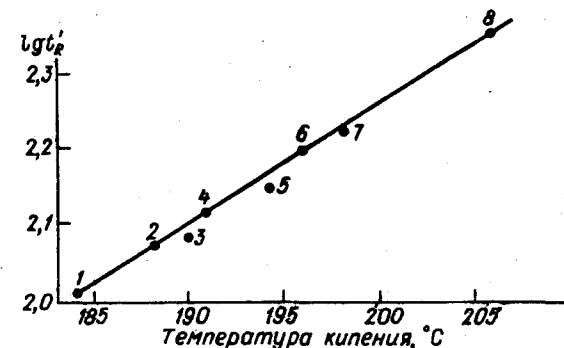


Рис. 57. Зависимость логарифма приведенного времени удерживания от температуры кипения изомерных пентилбензолов:

1 — 1-фенил-2,2-диметилпропан; 2 — 2-фенил-3-метилбутан; 3 — 3-фенилпентан; 4 — 2-фенил-2-метилбутан; 5 — 2-фенилпентан; 6 — 1-фенил-2-метилбутан; 7 — 1-фенил-3-метилбутан; 8 — 1-фенилпентан.

Колонка — капиллярная, медная 50 м × 0,35 мм; неподвижная фаза — сквален, температура 80°C; скорость газа-носителя (азота) через колонку 3 мл/мин при сбросе 250 мл/мин.

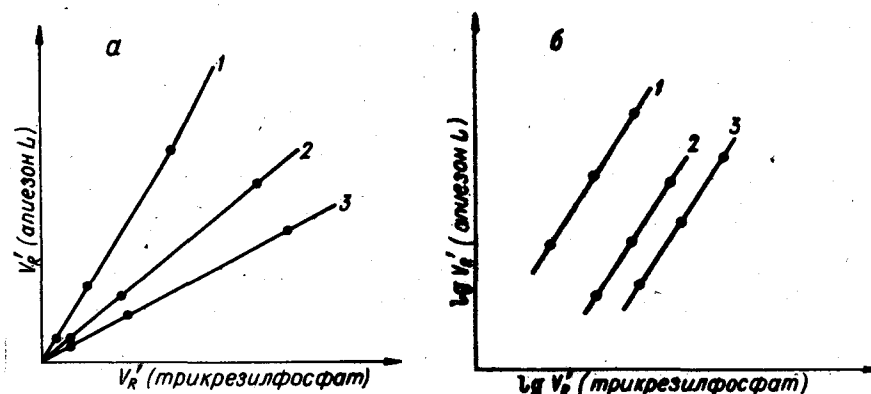


Рис. 58. Зависимости между параметрами удерживания соединений различных химических классов на различных неподвижных фазах — апиезоне L и трикрезилфосфате:

а —  $V_R'$  представлены в линейных; б — в логарифмических единицах.

1 — n-парафины; 2 — ароматические углеводороды; 3 — n-спирты.

Построение и использование логарифмических зависимостей параметров удерживания (см. работу 6) является более предпочтительным, так как при этом облегчается идентификация соединений с малыми значениями удерживаемых объемов.

Расширение возможностей качественного газо-хроматографического анализа и более надежное отнесение анализируемых веществ к тому или иному гомологическому ряду достигается

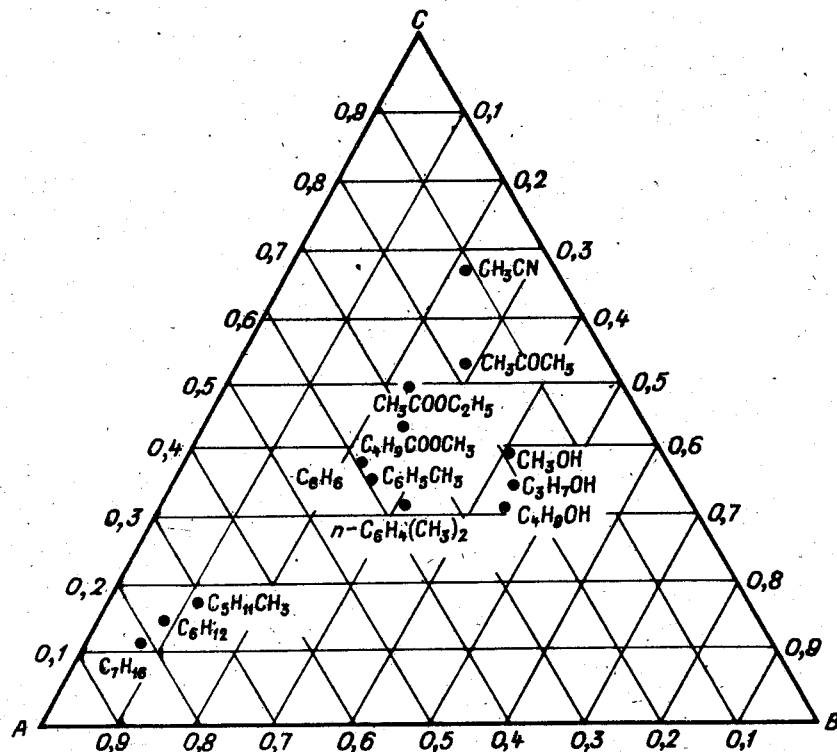


Рис. 59. Треугольная диаграмма для групповой классификации анализируемых соединений по результатам хроматографирования на трех неподвижных фазах различной природы:

A — апиэзон L; B — дицианэтиловый эфир триэтиленгликоля; C — тримонохлорацетат глицирина.

использованием треугольных диаграмм, типа представленной на рис. 59.

Для построения такой диаграммы необходимо предварительное хроматографирование соединений различных классов на трех неподвижных фазах: неполярной и двух полярных (желательно, чтобы одна из них была по своей химической природе электроно-

донором, а вторая — электроноакцептором). Испытывалась, например, следующая комбинация неподвижных фаз: 1) апиэзон L (неполярная); 2) дицианэтиловый эфир триэтиленгликоля (электронодонор); 3) тринитротолуол (электроноакцептор).

Из полученных величин параметров удерживания соединений на каждой неподвижной фазе вычисляются так называемые факторы удерживания  $F_{R_i}$ , относящиеся к соответствующей неподвижной фазе.

Например, применительно к  $i$ -ой из них расчет проводится по формуле:

$$F_{R_i} = \frac{V'_{R_i}}{\sum_1^3 V'_{R_i}}$$

Располагая найденными факторами удерживания, строят треугольную диаграмму, подобную представленной на рис. 59. При этом углеводороды различных классов и их многочисленные функциональные производные попадают в определенные характерные для них области на диаграмме, что позволяет выполнять четкое отнесение интересующего соединения к тому или иному гомологическому ряду. Идентификация неизвестного вещества как химического индивидуума одним только этим способом невозможна.

### 1.3.3. Индексы удерживания Ковача

Предложенное в 1958 г. Ковачем представление данных по удерживанию хроматографируемых веществ в форме специальных индексов удерживания быстро завоевало всеобщее признание и получило официальную поддержку [15].

Вместо того, чтобы характеризовать удерживание вещества относительно какого-либо единичного стандарта (выбор которого является, в общем, произвольным), Ковач предложил выражать хроматографическое поведение вещества в единой шкале, определяемой серией однотипных стандартов —  $n$ -парафиновых углеводородов. По определению,  $n$ -алканам приписываются значения индексов удерживания, равные числу углеродных атомов в молекуле, умноженному на сто единиц (например, для метана — 100, пропана — 300, декана — 1000 и т. д.). Нулевое значение индекса приписывается водороду — гипотетическому углеводороду с нулевым числом углеродных атомов.

Эти числа и образуют в шкале индексов Ковача серию фиксированных точек. Индекс Ковача любого анализируемого вещества определяется путем измерения в одних и тех же условиях приведенных параметров удерживания этого вещества и двух эталонных

*n*-алканов. (с относительно большим и меньшим удерживанием).<sup>\*</sup> Расчет величины индекса удерживания *I* ведется по формуле

$$I = 100n \frac{\lg R_x - \lg R_N}{\lg R_{N+n} - \lg R_N} + 100N$$

при условии, что  $R_N < R_x < R_{N+n}$ , где  $R_x$ ,  $R_N$ ,  $R_{N+n}$  — приведенные параметры удерживания (удерживаемые объемы, времена удерживания или соответствующие им расстояния на хроматограммах) исследуемого вещества и *n*-алканов с числом углеродных атомов *N* и *N+n*, соответственно  $n=1, 2, 3...$

Поскольку индекс удерживания любого *n*-алкана априорно задается умножением числа его углеродных атомов на 100, а величины  $\lg R_N$  и  $\lg R_{N+n}$  связаны линейной зависимостью с чис-

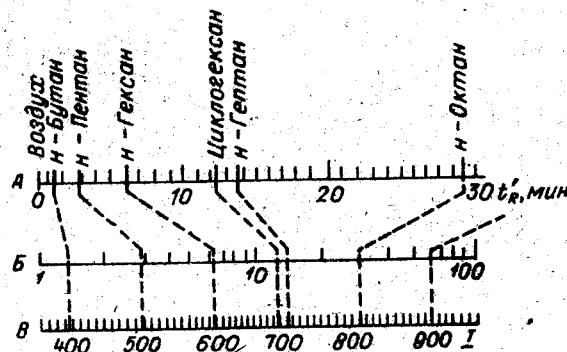


Рис. 60. Графическое определение индексов удерживания Ковача:

A — линейная шкала времени удерживания; B — логарифмическая шкала времени удерживания; V — линейная шкала индексов удерживания.

лом углеродных атомов, индекс удерживания анализируемого вещества легко может быть найден и графическим путем, как показано на рис. 60 на примере циклогексана.

Большое достоинство индексов удерживания Ковача заключается в их описательности, наглядности. Если, например, сообщается, что вычисленное значение индекса удерживания какого-либо вещества оказалось равным 690 единицам, то это означает, что пик вещества зарегистрирован на хроматограмме перед пиком *n*-гептана и в непосредственной близости от него (см. рис. 60).

<sup>\*</sup> С целью сведения к минимуму ошибок определения параметров удерживания при обработке хроматограмм вручную рекомендуется в качестве эталонов выбирать *n*-алканы, ближайшие по времени удерживания к исследуемому веществу.

Численная величина индекса удерживания анализируемого вещества (кроме *n*-парафинов) зависит от неподвижной фазы (полярная, неполярная) и от температуры колонки, поэтому их всегда нужно указывать. Например, запись  $I_{70^\circ}^{\text{СКВ}} = 718$  означает, что индекс удерживания вещества при хроматографировании на колонке, содержащей в качестве неподвижной фазы сквалан, при  $70^\circ\text{C}$  составляет 718 единиц.

Индекс *I*, экспериментально найденный для заданных неподвижной фазы и температуры опыта, является характерной величиной для любого вещества и может быть использован для его идентификации.

На основании найденных корреляций между величиной индекса удерживания и молекулярной структурой разработано несколько правил, позволяющих предсказывать величину *I*.

1. В любом гомологическом ряду индекс удерживания высших членов ряда увеличивается на 100 единиц на каждую  $\text{CH}_2$ -группу.

2. На неполярной\* неподвижной фазе разность в величинах *I* двух изомеров  $\Delta I$  можно рассчитать по разнице их температур кипения ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ), и наоборот:

$$\Delta I = 5 \Delta T_{\text{кип}}$$

3. Введение одной и той же функциональной группы в подобно построенные соединения увеличивает индексы удерживания на одну и ту же величину.

4. Индексы удерживания неполярных веществ остаются постоянными для любой неподвижной фазы.

5. Индексы удерживания любого вещества, определенные на различных неполярных неподвижных фазах, идентичны или близки между собой.

Разница  $\Delta I_{AB}$  в индексах удерживания двух веществ A и B одной и той же неподвижной фазой при одинаковой температуре

$$\Delta I_{AB} = I_A - I_B$$

отражает суммарное влияние функциональных групп или структурных характеристик молекул на их удерживание.

Разность  $\Delta I_{AB}$  называют гомоморфным фактором *GF*, если одно из этих веществ является гомоморфным по отношению к другому, т. е. если их молекулы отличаются лишь одним или двумя структурными элементами. Например, *n*-парафины являются гомоморфными соединениями по отношению к их моно(би)функциональным производным.

<sup>\*</sup> Под неполярной неподвижной фазой подразумевается чистый парафиновый углеводород или смесь парафиновых углеводородов.

Для целей идентификации наибольший интерес представляет разность  $\Delta I$  между индексами удерживания интересующего вещества на полярной  $I_{\text{п}}$  и неполярной  $I_{\text{нп}}$  неподвижных фазах при одинаковых температурах:

$$\Delta I = I_{\text{п}} - I_{\text{нп}}.$$

Величина  $\Delta I$  является характеристикой структуры вещества, она аддитивна и может быть предсказана путем сложения индивидуальных вкладов отдельных структурных элементов, так называемых инкрементов  $\delta(\Delta I)$  индексов удерживания, находимых по уравнению:

$\delta(\Delta I) = \Delta I$  (вещество) —  $\Delta I$  (гомоморфное соединение) или по разности гомоморфных факторов, относящихся к полярной и неполярной неподвижным фазам, соответственно.

С помощью такого расчета можно идентифицировать неизвестное вещество сопоставлением значения  $\Delta I$ , найденного экспериментально, со значением, рассчитанным для возможной структуры по известным инкрементам.

Замечено, что в некотором (не очень большом) интервале температур значения индексов удерживания изменяются линейно с изменением температуры. Поэтому, чтобы иметь возможность интерполировать имеющиеся данные на другие температуры, при представлении результатов измерения индексов Ковача следует указывать также изменение индекса  $\delta I$  в определенном температурном интервале, например:

$$\frac{\delta I_{\text{Ков}}}{10^\circ} = 2,8 \quad (\text{температурный интервал } 50-90^\circ \text{C}).$$

Как уже отмечалось (см. стр. 153, 163), вещества различной природы обнаруживают разное изменение относительного удерживания при изменении температуры хроматографической колонки, тем большее, чем более полярной является неподвижная фаза. В соответствии с этим, имеющая место в определенном диапазоне температур линейная зависимость величины  $I$  от температуры колонки характеризуется различными температурными коэффициентами для разных гомологических рядов, что может быть использовано для целей идентификации. Например, температурные коэффициенты индексов удерживания углеводородов различных классов при их хроматографировании на неполярных неподвижных фазах уменьшаются в следующем ряду:

алкибензолы > циклогексаны > циклопентаны > тетра- и триалкилпарафины > моно- и диалкилпарафины

Различия в числовых величинах температурных коэффициентов индексов Ковача в отмеченном ряду углеводородов являются вполне достаточными, чтобы осуществить надежную групповую классификацию компонентов в сложных смесях [16, 17].

Таким образом, температурный коэффициент индексов удерживания Ковача можно рассматривать как еще один параметр, характерный для молекул определенного класса и геометрической структуры, который может быть использован в качественном газо-хроматографическом анализе для идентификации или групповой классификации неизвестных соединений.

#### 1.4. Качественный анализ по относительному отклику детекторов

При одновременной работе нескольких\* детекторов и при равенстве количеств вещества, попадающего в каждый детектор, на хроматограммах регистрируются пики различной высоты (и пло-

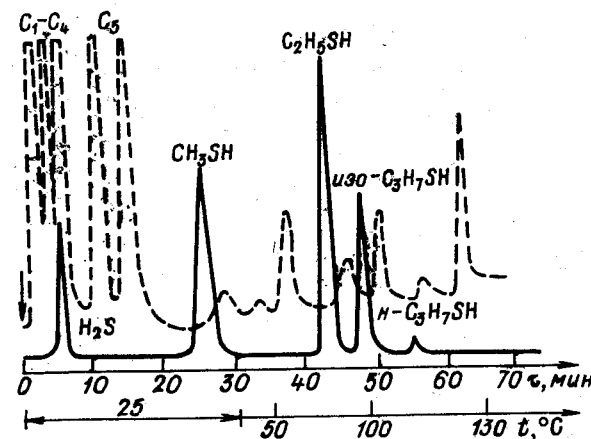


Рис. 61. Хроматограммы смеси углеводородов, содержащей сероводород и меркаптаны, полученные при одновременной регистрации сигналов катарометра (пунктирная линия) и микроулонометрического детектора (сплошная линия) в условиях программирования температуры.

щади), в зависимости от природы анализируемого вещества и принципа действия детектора, как показано, например, на рис. 61.

Величина отношения сигналов (относительного отклика) различных детекторов на анализируемое вещество является важным показателем при групповой классификации компонентов смесей неизвестного состава.

Газовая схема хроматографа для экспериментального осуществления этого приема качественного анализа может быть собрана в двух вариантах: с параллельным (рис. 62, а) и последова-

\* Двух-трех, редко — более.

тельным (рис. 62, б) размещением детекторов относительно колонки. Сигнал каждого детектора после усиления (или ослабления) подается на один двухканальный или два одноканальных самописца.

Очевидно, что вариант б возможен лишь при условии, что детектор, соединяемый непосредственно с колонкой, является неdestructивным (как, например, катарометр или плотномер). При построении схемы необходимо учитывать возможность до-

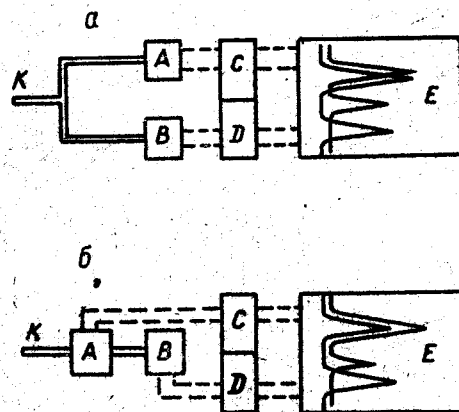


Рис. 62. Схема одновременного использования двух детекторов газового хроматографа с параллельным (а) и последовательным (б) размещением детекторов:

К — колонка; А, В — детекторы; С, D — преобразователи сигналов детекторов; Е — двухканальный самописец.

полнительного размыкания хроматографических зон в соединительных линиях после колонки (ухудшение разделения компонентов смеси, снижение чувствительности детектирования). Следует также иметь в виду возможные различия в абсолютной чувствительности выбранных детекторов (что определяет требуемую чувствительность регистрации сигнала каждого детектора и различную степень деления газового потока на выходе из колонки — в первом варианте схемы).

Второй вариант схемы б предусматривает попадание из колонки в детекторы одного и того же количества паров анализируемого соединения. При этом условии

$$R_d = \frac{S_i}{S'_i} = \frac{h_i}{h'_i},$$

численная величина относительного отклика детекторов  $R_d$  находится непосредственно из хроматограмм соотношением площадей, высот пиков или других параметров, отражающих реакцию (отклик) каждого детектора на выход из колонки интересующего  $i$ -го вещества\* (при заданной чувствительности регистрации сигнала каждого детектора):

где  $S_i(h_i)$  и  $S'_i(h'_i)$  — площади (высоты) хроматографических пиков, зарегистрированных одним и вторым детектором, соответственно.

В настоящее время наиболее употребимыми детекторами являются катарометр и ДИП. Структурные особенности молекул по относительному (сравнительному) отклику катарометра и ионизационно-пламенного детектора выявить трудно.

Однако в некоторых частных случаях сопоставление показаний даже этих двух детекторов может дать ценную информацию о составе исследуемой смеси, что наглядно иллюстрируется практической работой 7 (см. стр. 251).

Гораздо большие возможности качественного анализа (расширение круга анализируемых объектов) достигается комбинированием катарометра или ДИП и одного (двух, редко — более) селективных детекторов, удовлетворяющих современным требованиям, а именно: термоионного, электронозахватного или кулонометрического.

Различные модификации термоионного детектора предназначены для избирательной регистрации фосфор-, галоген- или азотсодержащих соединений.

Электронозахватный детектор служит для избирательной регистрации соединений, обладающих ярко выраженным сродством к электрону, главным образом, галоген(хлор)- и карбонилсодержащих соединений.

Кулонометрический детектор используется для избирательной регистрации фосфор-, азот-, галоген- и, главным образом, серусодержащих соединений. Его работа основана на измерении тока электрохимического окисления или восстановления. Это один из немногих детекторов, обладающих так называемой абсолютной избирательностью, поскольку соединения, не содержащие названных гетероатомов им вообще не обнаруживаются.

Проведение качественного анализа по относительному отклику детекторов требует накопления как можно большего количества экспериментальных данных по величинам  $R_d$  для различных объектов анализа и детекторов, объединяемых выбранной газовой схемой.

Надежность отнесения интересующего вещества к определенному классу химических соединений будет повышаться с увеличением избирательности детектирования. В предельном случае необходимая для качественного анализа неизвестных веществ информация может быть получена по показаниям только одного детектора. Прежде всего здесь необходимо отметить возможность определения молекулярного веса и структуры молекул интересующих веществ при подключении выхода хроматографической колонки к напускной системе масс-спектрометра.

В настоящее время электронозахватный,\* а также кулонометрический детекторы применяются, главным образом, для анализов почвенных и пищевых образцов на содержание в них микропримесей сельскохозяйственных ядов — инсектицидов (пестицидов) и для контроля за содержанием вредных примесей в сточных водах и атмосферном воздухе.

Из вышесказанного следует, что, несмотря на открывающиеся широкие перспективы, в настоящее время возможность идентификации хроматографируемых веществ по относительному отклику детекторов различного принципа действия ограничивается все же нешироким кругом соединений.

### 1.5. Применение реакционной газовой хроматографии для качественного анализа

Реакционная газовая хроматография предусматривает химическое или физическое воздействие на анализируемый образец непосредственно в хроматографической системе и одновременное (или последовательное) хроматографическое разделение [9].

В результате определенных превращений состав первоначальной пробы, введенной в хроматограф, существенно меняется, что приводит к исчезновению старых и появлению новых пиков на хроматограммах.

Использование приемов реакционной газовой хроматографии в качественном анализе позволяет проводить расшифровку сложнейших химических структур (например, природных соединений), представленных веществами в микрограммовых количествах. В связи с этим методы реакционной газовой хроматографии приобретают особую ценность при исследовании природы микропримесей [10].

К настоящему времени достаточно подробно разработана методика химических превращений, которые можно разделить на две группы: реакции, осуществляемые непосредственно в хроматографической схеме, и — вне хроматографа, до или после разделения компонентов анализируемого образца.

Такие химические превращения, как гидрирование и дегидрирование, дегидратация и декарбоксилирование, этерификация и гидролиз, образование всякого рода нелетучих соединений проводятся, как правило, в коротких прямых или изогнутых трубках (длиной от 1—2 до 25 см или более и диаметром 4—6 мм), так называемых «реакционных петлях», а гидрирование и дегидрирование — в специальных микрореакторах, включаемых в схему стандартного газового хроматографа, например: а) после

дозатора (испарителя) перед колонкой, б) после колонки перед детектором или после него. Часто роль микрореактора выполняют непосредственно аналитическая колонка или испаритель (рис. 63).\*

Для осуществления пиролиза пробы разработаны и выпускаются промышленностью специальные пиролизеры. Техника проведения озонолиза компонентов анализируемой смеси и их функционального анализа на выходе из хроматографической колонки не имеет принципиальных отличий от известных приемов химического микроанализа.

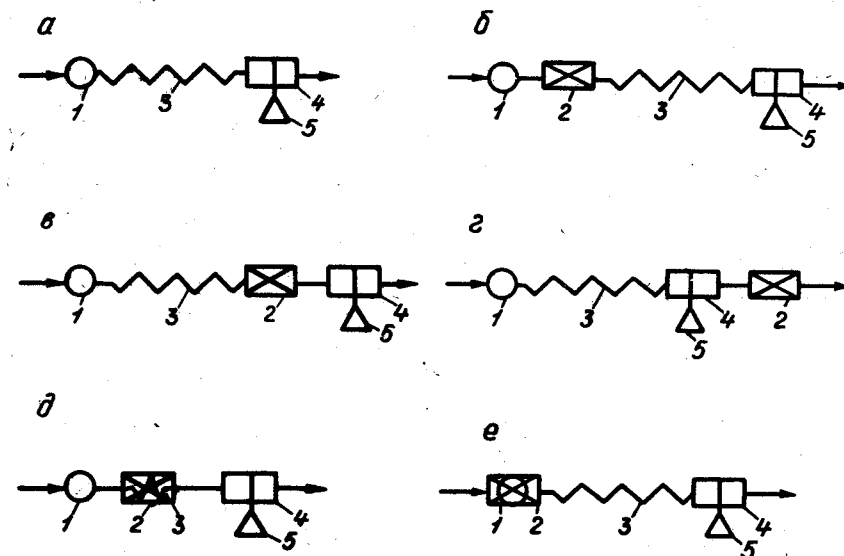


Рис. 63. Хроматографические схемы в аналитической реакционной газовой хроматографии:

1 — устройство ввода пробы; 2 — реактор; 3 — хроматографическая колонка; 4 — детектор; 5 — регистрирующее и записывающее устройство.

а — принципиальная газовая схема стандартного газового хроматографа; б — реактор после дозатора (испарителя) перед колонкой; в — реактор после колонки перед детектором; г — реактор после колонки за детектором; д — функции реактора выполняет колонка; е — функции реактора выполняет испаритель.

#### 1.5.1. Функциональный анализ компонентов на выходе из хроматографической колонки

Этот простейший вид реакционной хроматографии не требует каких-либо переделок или изменений газовой схемы хроматогра-

\* Возможности избирательного определения некоторых веществ электронозахватным детектором иллюстрируются приведенными ранее данными по его относительной чувствительности к различным химическим соединениям (см. стр. 65).

\* Указанные варианты размещения реакционных петель (микрореакторов) не исчерпывают всех возможных схем в реакционной газовой хроматографии, подробнее см. гл. III монографии [9].

фа с детектором — катарометром.\* Следует только предусмотреть подключение к линии сброса газового потока в атмосферу специальной распределительной гребенки, связанной с серией стеклянных «микрореакторов» — небольшого размера пробирок или пенициллиновых склянок. В каждую пробирку (склянку) перед началом опыта помещается свежеприготовленный раствор специфического группового реагента. Пробирки соединяются с распределительной гребенкой с помощью стальных капилляров (медицинских игл) таким образом, чтобы при выполнении анализа поток газа из хроматографической колонки барботировал через каждый раствор группового реагента. По наблюдаемому изменению окраски или выпадению характерного осадка (табл. 13) судят о функциональной природе компонента разделяемой смеси, только что зарегистрированного на хроматограмме.

Таблица 13

Характерные реакции представителей различных классов веществ\*\*

| Типы соединений            | Реактивы                 | Окраска в случае положительной реакции |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| Спирты                     | $K_2Cr_2O_7 + HNO_3$     | Синяя                                  |
| Альдегиды                  | 2,4-Динитрофенилгидразин | Желтый осадок                          |
| Кетоны                     | 2,4-Динитрофенилгидразин | Желтый осадок                          |
| Сульфиды                   | Нитропруссид натрия      | Красная                                |
|                            | Изатин                   | Зеленая                                |
| Амины                      | Нитропруссид натрия      | Красная или синяя                      |
| Ароматические углеводороды | Формальдегид + $H_2SO_4$ | Темно-красная (винная)                 |
| Олефины                    | Формальдегид + $H_2SO_4$ | Темно-красная (винная)                 |
| Галогенопроизводные        | $AgNO_3$ в спирте        | Белый осадок                           |

В случае необходимости на приборе могут быть параллельно установлены две или большее количество гребенок, подключаемых к выходу из хроматографической колонки с помощью специального многоходового крана (типа газового крана-дозатора).

\* Использование плотномера — также неdestructивного детектора — неудобно по причине значительного снижения чувствительности определения из-за сильного разбавления газовой струи, выходящей из колонки, потоком газа-носителя сравнительной линии.

Использование ионизационных (destructивных) детекторов возможно лишь при разделении газового потока на выходе из колонки на два, примерно в отношении 1:100. Меньшая часть газа направляется в детектор, большая — в распределительную гребенку.

\*\* В более полном виде см. [4], стр. 251, а также [18].

1.5.2. Методика «вычитания» (образование нелетучих соединений)

Избирательное образование каким-либо из компонентов разделяемой смеси нелетучих соединений с реагентом, помещенным непосредственно в аналитическую колонку или в короткую трубку (реакционную петлю) до или после аналитической колонки перед детектором (см. рис. 63, б, в), легло в основу получившей широкое распространение методики «вычитания» пиков.

«Вычитание» может быть осуществлено либо в результате необратимой протекающих химических реакций, либо вследствие необратимой сорбции разделяемых компонентов неподвижной фазой. Применяемые для этих целей селективные реагенты (поглотители) и «вычитаемые» ими из анализируемой смеси классы химических соединений представлены в табл. 14.

Сопоставление хроматограмм, записанных до и после удаления из исходной смеси тех или иных компонентов, позволяет провести их групповую классификацию (рис. 64).

Возможности методики «вычитания» могут быть расширены последовательным включением в газовую схему нескольких реакционных петель с различными реагентами (что равнозначно заполнению одной петли несколькими слоями поглотителей) или проведением анализа на хроматографе с двумя параллельными газовыми линиями и детекторами.

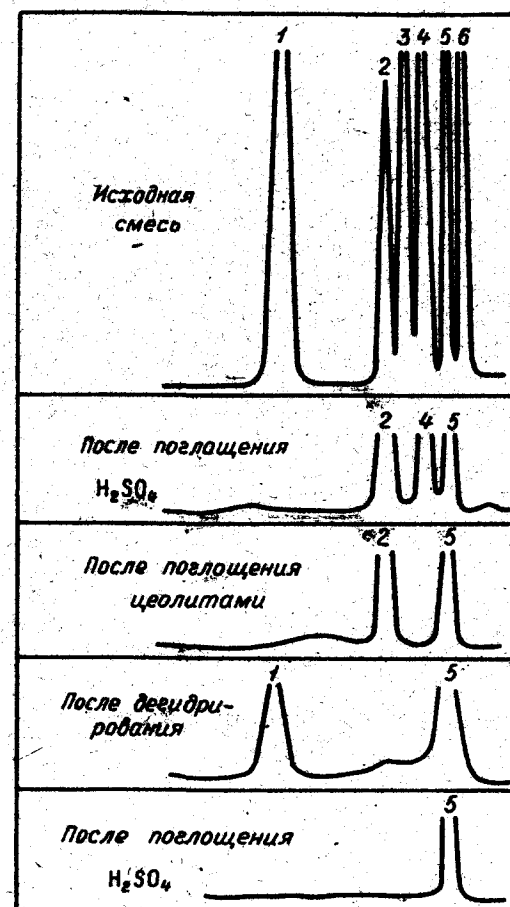


Рис. 64. Пример использования методик «вычитания» и «сдвига пиков» для анализа смеси углеводородов:

1 — толуол, 2 — метилциклогексан; 3 — изооктен; 4 — n-гептан; 5 — изооктан; 6 — гексен-1.

му нескольких реакционных петель с различными реагентами (что равнозначно заполнению одной петли несколькими слоями поглотителей) или проведением анализа на хроматографе с двумя параллельными газовыми линиями и детекторами.



Реагенты и адсорбенты для селективного удаления представителей различных классов органических соединений из анализируемой смеси\*

| Реагент<br>(адсорбент)                                    | Соединения,<br>присутствующие<br>в анализируемой<br>смеси       | «Вычитаемые» соединения                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Серная кислота, концентрированная**                       | Углеводороды различных классов                                  | Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды; бензол поглощается полностью, этилен и ацетилен не поглощаются |
| Сульфат серебра в серной кислоте**                        |                                                                 | Ацетиленовые, этиленовые и ароматические углеводороды                                                                 |
| Сульфат ртути в серной кислоте**                          |                                                                 | Ацетиленовые и олефиновые углеводороды                                                                                |
| Перхлорат ртути в хлорной кислоте**                       |                                                                 | Ацетиленовые и олефиновые углеводороды                                                                                |
| Молекулярные сита 5А, модифицированные силиконовым маслом |                                                                 | n-Алканы и другие углеводороды с неразветвленной углеродной цепочкой                                                  |
| Малеиновый ангидрид                                       |                                                                 | Диеновые углеводороды                                                                                                 |
| Борная кислота**                                          | Углеводороды, галогенпроизводные, кислородсодержащие соединения | Алифатические спирты (первичные и вторичные)                                                                          |
| Оксид цинка                                               |                                                                 | Карбоновые кислоты, частично спирты и фенолы                                                                          |
| o-Дианизидин**                                            |                                                                 | Альдегиды                                                                                                             |
| Бензидин**                                                |                                                                 | Альдегиды, большинство кетонов и эпокисных соединений                                                                 |
| Фосфорная кислота**                                       |                                                                 | Эпокисные соединения, некоторые спирты                                                                                |
| Литийалюмогидрид                                          |                                                                 | Все кислородсодержащие соединения, некоторые алкилгалогениды (бромиды)                                                |

\* Избирательность и степень улавливания отдельных компонентов определяется составом анализируемой смеси и условиями выполнения эксперимента, поэтому приводимые данные следует рассматривать лишь как ориентировочные.

\*\* Реагент нанесен на подходящий твердый носитель. В качестве твердых носителей чаще всего используются диатомиты или, в некоторых случаях, силикагели с развитой поверхностью.

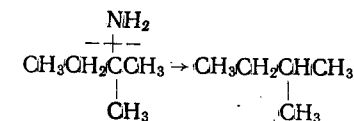
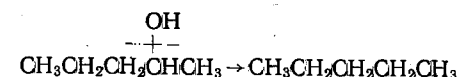
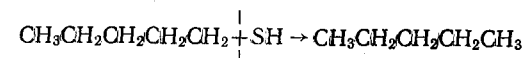
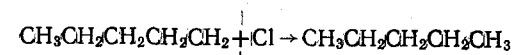
### 1.5.3. Методика «сдвига» пиков

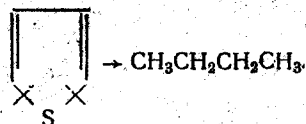
Методика «сдвига» пиков заключается в том, что необратимо протекающая химическая реакция используется для превращения некоторых компонентов разделяемой смеси в производные, хроматографируемые с иными параметрами удерживания. Сопоставление хроматограммы исходной смеси и хроматограммы той же смеси после химических превращений некоторых ее компонентов позволяет провести их групповую классификацию (рис. 64).

Одним из наиболее изученных методов превращения отдельных компонентов анализируемой смеси является их гидрирование и дегидрирование. Эти реакции иногда требуют высоких температур 150—300°С и потому, как правило, проводятся в специальных микрореакторах с автономным обогревом, содержащих слой катализатора. Функции микрореактора часто выполняет вкладыш из короткой стеклянной или металлической трубки или начальный участок колонки, помещаемые непосредственно в испаритель хроматографа (см. рис. 12, стр. 25).

Изменение степени ненасыщенности молекул приводит к значительному изменению времени удерживания соединения на полярных неподвижных фазах. Для проведения реакций гидрирования и дегидрирования предложены платиновые, палладиевые и никелевые катализаторы, которые в небольшом количестве (1—3 масс. %) наносятся на диатомитовые или иные твердые носители. Длина слоя катализатора составляет 10—30 см в реакторе диаметром 5—10 мм. Процесс ведут в потоке водорода, гелия или водорода и гелия, используемых в качестве газов-носителей.

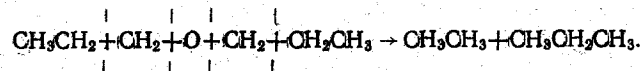
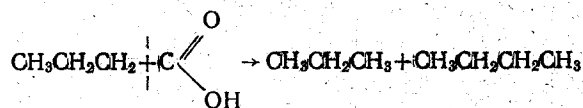
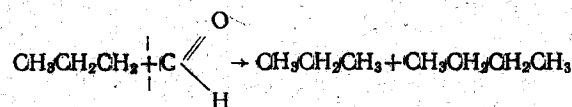
При наличии в анализируемом образце функциональных производных в этих же условиях возможен их так называемый *гидрогенолиз*, т. е. деструктивное гидрирование с разрывом связей между углеродом и гетероатомом. Так, например, из галогенидов, меркаптанов и вторичных или третичных О-или N-производных образуются «материнские» углеводородные молекулы:





Последняя реакция показывает, что одновременно могут проходить и гидрогенолиз связи углерод-гетероатом и гидрирование двойных связей.

Если в анализируемом соединении имеется концевая О- или N-функциональная группа (альдегиды, первичные спирты, простые и сложные эфиры, амины, амиды, карбоновые кислоты), то, как правило, образуется углеводород, содержащий на 1 атом углерода меньше, хотя может иметь место и конкурентное образование «материнской» молекулы, например:\*



Образование низших гомологов замечено также и при гидрогенолизе кетонов, причем состав образующихся углеводородов позволяет провести надежную идентификацию исходной структуры, как показано на рис. 65 для случая анализа трех линейных изомеров гептанона.

Выделяемые при гидрогенолизе  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  не регистрируются ионизационно-пламенным детектором и не маскируют пики интересующих продуктов.

Группа методов селективного превращения отдельных компонентов анализируемой смеси включает также дегидратацию спиртов под воздействием кислотных катализаторов (возникают пики соответствующих олефинов), этерификацию карбоновых кислот, например, под воздействием этилсульфата калия (возникают пики сложных эфиров), термическое декарбоксилирование двухосновных карбоновых кислот (возникают пики соответствующих

монокарбоновых кислот), гидролиз сложных эфиров под воздействием едкой щелочи или фосфорной кислоты, нанесенных на твердый носитель и т. п. Количество катализаторов, равно как и условия опыта, подбирают экспериментально.

Сюда же можно отнести превращение некоторых компонентов пробы в соединения другого класса с целью изменения чувствительности детектирования, например, превращение воды,— необ-

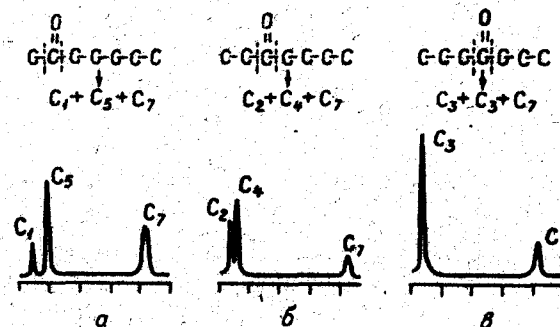


Рис. 65. Хроматограммы продуктов гидрогенолиза:  
а — гептан-2-он; б — гептан-3-он; в — гептан-4-он.

наруживаемой ионизационно-пламенным детектором,— в ацетилен при пропускании паров пробы через реакционную петлю, заполненную карбидом кальция.

#### 1.5.4. Пиролиз

Пиролиз (или термическая деструкция) вещества в атмосфере инертного газа перед его поступлением в колонку приводит к регистрации на хроматограмме характерного для данной молекулярной структуры набора (спектра) пиков легких фрагментов — продуктов расщепления.

В зависимости от состава и прочности химических связей атомов в молекуле и температуры внешний вид получаемых хроматограмм (пирограмм) будет различным.

Пиролитическая газовая хроматография является в настоящее время одним из наиболее перспективных методов исследования структуры и контроля степени индивидуальности высокомолекулярных синтетических соединений и природных веществ.

Имеющийся экспериментальный материал обобщен в монографиях [9, 19], где приводится также большое количество данных по установлению корреляций между получающимися хроматографическими спектрами и строением исходных синтетических

\* Первыми в правой части уравнений реакций записаны продукты, образующиеся в преобладающем количестве.

и природных нелетучих соединений (полимерные смолы, резины, каучуки, биохимические объекты — различные аминокислоты и пр.). В зависимости от температурных условий различают жесткий, средний и мягкий пиролиз.

Жесткий пиролиз проводят при температурах порядка 750—1000°C, применяют его в основном для термического расщепления высокомолекулярных веществ с целью определения состава и прочности связей между составляющими полимерную цепь звеньями мономеров.

Пиролиз в средних и мягких условиях (250—750°C) применяют для установления структуры термически нестойких соединений, разлагающихся на нагретой поверхности стекла или металла (органические перекиси и гидроперекиси, производные гидразина и др.), а также для определения числа и структуры боковых цепей жирно-ароматических и разветвленных парафиновых углеводородов.

Следует отметить, однако, что достоверность и надежность получаемых сведений в большой мере определяется соблюдением стандартных условий при пиролизе различных образцов. Отсюда — высокие требования к аппаратурному оформлению процесса. В настоящее время налажен серийный выпуск специальных пиролизических приставок, которыми комплектуются хроматографы высшего класса («Цвет-6» и аналогичные по возможностям хроматографы зарубежных фирм), что безусловно будет способствовать дальнейшему развитию метода.

#### 1.5.5. Озонолиз

Озонолиз соединений, содержащих ненасыщенные связи (алкены, алкины и их производные) давно уже используется в аналитической органической химии для установления положения двойной связи в молекуле. До недавнего времени озонолиз, как самостоятельная операция, относился к разряду макрометодов химического исследования.

Достигнутые в последние годы успехи в развитии инструментальной аналитической техники позволили перейти на выполнение этой операции в полумикро- и даже в микромасштабе. Так, для анализа продуктов расщепления озонидов, образующихся в микроозонаторе (не связанном с газовым хроматографом или непосредственно подсоединяющемся к хроматографической колонке) достаточно иметь ~ 25 мкг исследуемого образца.

Озонолиз проводится в инертном растворителе, подбираемым с таким расчетом, чтобы его пик не маскировал пики продуктов (например, при работе с ДИП удобным растворителем является сероуглерод). Положение двойной связи устанавливается из данных по составу образующихся фрагментов — альдегидов и кетон-ов, групповую классификацию которых удобно осуществлять с помощью уже отмеченных приемов (см. стр. 172 и сл.).

С примерами успешного решения вопроса о положении двойной связи в молекулах анализируемых соединений сложного строения можно ознакомиться в обзоре [20], а также книге [21], посвященной разнообразным вспомогательным методам-спутникам и приемам, дополняющим и расширяющим возможности качественного газо-хроматографического анализа.

## 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В практике научно-исследовательских и, особенно, заводских лабораторий потребность в выполнении количественных газо-хроматографических анализов весьма высока. По имеющимся далеко не полным данным в мировом масштабе она составляет ~ 1 000 000 анализов ежедневно.

Наиболее часто встречающимися типовыми задачами количественного газо-хроматографического анализа являются следующие.

1. Определение содержания одного, нескольких или всех компонентов в многокомпонентной смеси (например, для оценки выхода целевого продукта или характеристики степени чистоты индивидуального вещества);

2. Определение суммарного содержания группы из нескольких компонентов, объединяемых каким-либо общим признаком, относительно присутствующих в смеси остальных соединений — так называемое определение группового состава (например, определение общего содержания ароматических углеводородов или парафинов и нафтен-ов в нефтях);

3. Определение содержания малых (или микро) примесей в индивидуальных химических соединениях и в различных средах (например, количественный анализ микропримесей вредных для здоровья человека веществ в атмосферном воздухе).

Успешное решение всех этих и ряда других задач, т. е. достижение высокой точности и воспроизводимости количественных результатов возможно лишь при правильном выборе аппаратуры, условий проведения анализа и рационального метода количественной расшифровки хроматограмм, а также при исключении или сведении к минимуму возможных погрешностей на каждой отдельной стадии выполнения эксперимента.

### 2.1. Хроматограмма, как источник сведений о количественном составе анализируемой смеси

Основным параметром хроматограммы, характеризующим количество анализируемого компонента, является площадь пика  $S$ , ограниченная контуром хроматографической кривой  $ABCDE$  и продолжением нулевой (базовой) линии  $KL$  (рис. 66).

Однако точное определение площадей пиков не всегда возможно (например, при неполном разделении компонентов). Поэтому

при количественной расшифровке хроматограмм вместо площадей пиков могут быть использованы также величины, пропорциональные площади, например, высоты пиков  $h$  или произведения высот пиков на время удерживания  $ht_R$ .

Использование высот пиков вполне обоснованно лишь для количественного обобщения хроматограмм, содержащих симметричные пики. Использование произведений высот пиков на время удерживания допускается лишь для случаев, когда ширина пика изменяется пропорционально времени удерживания, что, как пра-

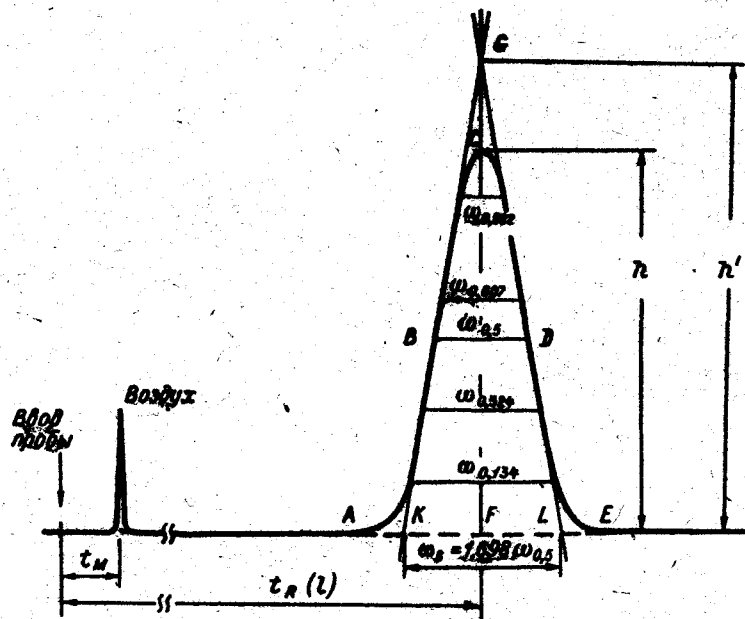


Рис. 66. К определению количественных параметров хроматографического пика.

вило, имеет место при хроматографировании близких по химической природе веществ на высокоэффективных колонках.

Целесообразность использования в практической работе какого-либо одного из трех названных основных количественных хроматографических параметров ( $S$ ,  $h$  или  $ht_R$ ), способы их нахождения и возможные при их определении погрешности будут рассмотрены ниже (см. стр. 180 и сл.).

Вспомогательными параметрами и критериями хроматографических пиков, используемыми при количественной расшифровке хроматограмм (рис. 66), являются:

- 1) высота  $h'$  треугольника  $KGL$ , образуемого касательными к ветвям пика в точках перегиба;

- 2) основание пика (или ширина пика при основании)  $\omega_b$  — отрезок  $KL$ , отсекаемый на продолжении базовой линии касательными к ветвям пика;
- 3) ширина пика на половине высоты (полуширина пика)  $\omega_{0,5}$  или ширина пика в любой другой точке высоты (например, в точке перегиба  $\omega_{0,607}$ ) определяются как расстояния между ветвями пика на заданном сечении высоты (сечение высоты обозначается подстрочным индексом).

В условиях, обеспечивающих линейную изотерму сорбции (распределения), размывание хроматографической зоны вещества в колонке подчиняется нормальному (Гауссову) распределению случайных величин. При этом на хроматограмме регистрируются симметричные (относительно точки с максимальной концентрацией) пики колоколообразной формы (типа представленной на рис. 66), называемые часто гауссовыми.

Кривая Гаусса описывается уравнением, связывающим площадь пика и ширину его на различных сечениях высоты:

$$y = \frac{S}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-1/2(x/\sigma)^2}, \quad (9)$$

где  $y$  — высота точки на кривой (ордината), измеренная на расстоянии  $x$  от ординаты максимума (вершины пика);  $S$  — площадь;  $\sigma$  — стандартное отклонение или дисперсия гауссова хроматографического пика.

Стандартное отклонение  $\sigma$  отвечает ширине пика в точке, расположенной на расстоянии  $0,882 h$  от основания  $\omega_{0,882}$  и может быть определено также (см. рис. 66) из соотношений, справедливых для гауссовых пиков:

$$2\sigma = \omega_{0,607}; \quad 3\sigma = \omega_{0,324}; \quad 4\sigma = \omega_{0,134}.$$

В количественном газо-хроматографическом анализе следует стремиться к получению хроматограмм с гауссовыми пиками. Измерение асимметричных пиков, как правило, проводится с меньшей точностью.

Для определения принадлежности формы хроматографического пика к гауссовой удобно использовать отнесение ширины пика при основании к полуширине пика. Для истинно гауссовых пиков должно соблюдаться равенство (критерий Эттри):

$$\omega_b = 1,698\omega_{0,5}.$$

В условиях реальной газовой хроматографии в первом приближении можно считать пик симметричным (гауссовым), если величина  $\omega_b/\omega_{0,5}$  находится в пределах 1,67—1,73.

При больших отклонениях от гауссовой формы выраженную асимметрию характеризуют с помощью так называемого фактора

асимметричности  $F_{as}$ , численное значение которого находят (рис. 67) по формуле:

$$F_{as} = \frac{A_c}{B_c},$$

где  $A_c$  и  $B_c$  — расстояние от высоты до каждой ветви на уровне 0,1  $h$ .

## 2.2. Измерение основных количественных параметров хроматографических пиков

В практической работе выбор того или иного параметра для количественной расшифровки хроматограмм определяется совокупным влиянием нескольких факторов: быстротой и удобством расчета, степенью асимметрии хроматографического пика, полнотой разделения компонентов смеси, наличием необходимых ин-

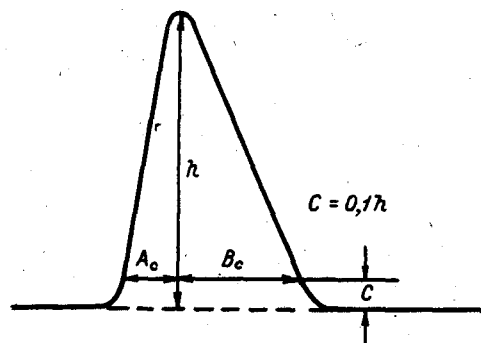


Рис. 67. К определению фактора асимметричности хроматографического пика.

струментов (планиметров, интеграторов, шаблонов или других специальных устройств), упрощающих технику обработки хроматограмм оператором.

Классификация приемов и способов, используемых для нахождения основных количественных параметров хроматографических пиков, представлена в табл. 15.

Из трех основных количественных параметров хроматографического пика: площадь, высота и произведение высоты на время удерживания — проще всего и часто с наименьшей затратой времени и с большей точностью измеряются последние два.

Хотя в литературе и сообщалось о возможности определения высот пиков и произведений высот пиков на время удерживания одновременно с регистрацией сигнала детектора (т. е. по ходу записи хроматограммы) с помощью специальных приборов, примеры их использования носят пока еще единичный характер и, как правило, оператор вынужден обмерять на хроматограмме высоту пиков вручную по линейке.

Возможность автоматического измерения времени удерживания анализируемых соединений заложена в конструкции современных электронных интеграторов высшего класса, промышленный выпуск которых постоянно возрастает. Однако эти приборы

Таблица 15

Классификация приемов и способов определения количественных параметров хроматографических пиков

| Техника обработки хроматограммы                                                                                                                                                                                    | Определяемый параметр                                    | Приемы и способы измерения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Определяемый параметр хроматографического пика измеряется оператором на хроматограмме вручную по окончании цикла разделения компонентов анализируемой смеси                                                        | Площадь пика                                             | <p><i>Графические способы, основанные:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>а) на геометрических приемах измерения площади треугольника или трапеции;</li> <li>б) на анализе и преобразовании уравнения гауссовой кривой</li> </ul> <p><i>Инструментальные способы:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>а) планиметрирование;</li> <li>б) взвешивание вырезанных по контуру хроматографических пиков участков хроматограмм</li> </ul> |
|                                                                                                                                                                                                                    | Высота пика или произведение высоты на время удерживания | <p><i>Графический способ — измерение по линейке соответствующих отрезков на хроматограмме</i></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Определяемый параметр хроматографического пика измеряется автоматически с помощью специальных интегрирующих устройств одновременно с разделением компонентов анализируемой смеси в колонке и записью хроматограммы | Площадь пика                                             | <p><i>Автоматическое измерение интеграторами различного принципа действия:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>а) механическими;</li> <li>б) электромеханическими;</li> <li>в) электронными</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                                                                                                                                                                                    | Высота пика                                              | <p><i>Автоматическое измерение специализированными цифровыми вольтметрами</i></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

являются пока еще остро дефицитными и дорогими и применяются лишь в крупных специализированных лабораториях. Отметим, что при использовании электронных интеграторов для измерения времени удерживания важно обеспечить синхронизацию момента ввода образца в хроматограф и включения интегрирующего устройства.

Поэтому чаще всего времена удерживания (или соответствующие им расстояния на хроматограмме) измеряют вручную

с помощью секундомера (или по линейке). Применение секундомера (особенно двухстрелочного) удобно при выполнении качественного газо-хроматографического анализа (идентификация по относительному времени удерживания и т. п.).

При выполнении количественной расфировки хроматограмм (с целью вычисления произведений  $ht_R$ ) более оправданным является измерение расстояний на хроматограмме, пропорциональных временам удерживания интересующих компонентов.

Для снижения возможных погрешностей измерения соответствующих отрезков на хроматограмме следует пользоваться остро отточенным карандашом и линейкой с четко нанесенными делениями. Длины отрезков оценивают с точностью до десятых долей миллиметра.

Следует подчеркнуть, что отклонения от заданного режима работы газового хроматографа — главным образом, случайные колебания скорости газа-носителя и температуры колонки во время выполнения анализа — могут заметно влиять на величину количественных параметров, причем в меньшей мере этим влиянием подвержены площади хроматографических пиков. Этим объясняется предпочтительность использования площадей пиков при количественной интерпретации газовых хроматограмм.

Для измерения площадей хроматографических пиков предложено несколько графических и инструментальных приемов; кроме того для этих целей стали широко применяться автоматические цифровые интеграторы.

### 2.2.1. Графические способы определения площадей хроматографических пиков

Эти способы чаще всего основываются на использовании геометрических приемов вычисления площади треугольника. Совокупность необходимых при этом геометрических построений и последующих измерений и расчетов называют *триангуляцией* (triangle — треугольник).

Известно несколько приемов триангуляции: 1) умножение полувысоты пика  $1/2 h$  на его ширину при основании  $\omega_b$ ; 2) умножение высоты пика  $h$  на его полуширину  $\omega_{0,5}$ ; 3) умножение полувысоты треугольника, образованного основанием и касательными к ветвям пика  $1/2 h'$  на основание  $\omega_b$  и т. п.

Ни один из этих приемов не обеспечивает вычисление истинной площади  $S$  хроматографического пика;\* все они приводят к нахождению величин, связанных с абсолютными значениями площадей пиков следующими численными коэффициентами:

$$1) 1/2 h \omega_b \cong 0,80S;$$

$$2) h \omega_{0,5} \cong 0,90S;$$

\* Истинная площадь гауссова пика может быть найдена по формуле:  
 $S_{ист} = h \omega_{0,368}$

$$3) 1/2 h \omega_b \cong 0,97S.$$

Поскольку, однако, любой из методов количественного газо-хроматографического анализа (см. стр. 202) не требует измерения абсолютных, истинных значений выбранных параметров хроматографических пиков (в том числе и площадей), но допускает использование их относительных величин, то формально ни один из приемов триангуляции не имеет преимуществ перед другими.

На практике же предпочтение отдают умножению высоты на полуширину ( $h \omega_{0,5}$ ) или на ширину пика, измеряемую на расстоянии  $h/e$  ( $h \omega_{0,368}$  или округленно,  $h \omega_{1/3}$ ), поскольку эти приемы не требуют выполнения дополнительных геометрических построений, что снижает затраты времени, а главное, обеспечивает более высокую воспроизводимость и точность результатов (см. стр. 190).

Триангуляционные приемы можно использовать и для определения площадей взаимоналегающих неразделенных пиков. В этом случае для исключения искажения полуширины интересующего пика измеряют лишь ее половину, обращенную в противоположную от соседнего пика сторону (рис. 68); затем ее удваивают и умножают на высоту. Рекомендовалось также находить площадь неразделенных пиков по формулам:

$$S = 1,650 h \omega_{0,75}; S = 2,710 h \omega_{0,9},$$

поскольку искажающее влияние соседнего пика на ширину измеряемого затухает в направлении от основания пика к его вершине.\*

Существенным ограничением триангуляционных приемов является их применимость только для расчета хроматограмм,

\* Приведенные формулы не учитывают, однако, искажающего влияния соседнего пика на высоту измеряемого (см. стр. 185).

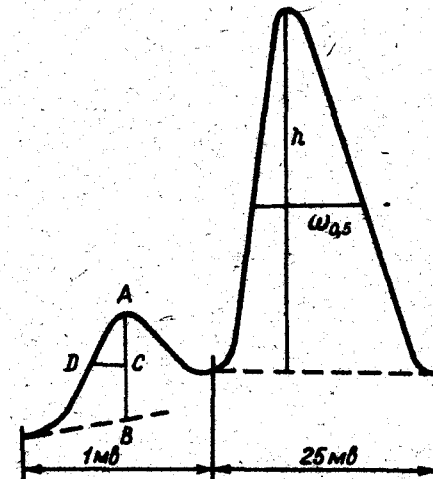


Рис. 68. Триангуляционное определение площади пика малой примеси  $S_{м.п.}$  при неполном отделении ее от основного компонента  $S_{м.п.} = 2DC \cdot AB$ .

Хроматограмма записана при 25-кратном загроулении чувствительности регистрации пика основного компонента.

содержащих симметричные пики, приближающиеся по форме к гауссовым.\*

Для определения графическим путем площадей асимметричных пиков используют так называемый трапецидальный прием. Суть его заключается в том, что определяют ширину асимметричных пиков в двух точках высоты, обычно  $\omega_{0,15}$  и  $\omega_{0,85}$ . Умножением полусуммы этих отрезков на высоту находят величину, пропорциональную истинной площади пика:

$$S \cong h \frac{\omega_{0,15} + \omega_{0,85}}{2}.$$

Для пиков одинаковой степени асимметрии (с близкими значениями фактора асимметричности  $F_{as}$ ) трапецидальный прием обеспечивает получение при дальнейших расчетах удовлетворительных результатов. Однако поскольку такие хроматограммы в практике встречаются редко (чаще на хроматограмме регистрируются пики различной степени асимметрии) способ этот не нашел широкого применения.

Известны и также широко применяются в практике графические приемы нахождения площади хроматографического пика, основанные на измерении высоты пика и стандартного отклонения. Анализ и преобразование уравнения гауссовой кривой (9) позволяет вывести следующую формулу для вычисления площади хроматографического пика, отвечающего признаком гауссова.\*\*

$$S = h\sigma\sqrt{2\pi} = 2,507h\sigma.$$

Использование приемов триангуляции и расчет площади пика по приведенной формуле имеют много общего, поскольку для определения  $\sigma$ , как и при триангуляции, требуется произвести измерение ширины пика в заданной точке высоты, а затем найденную величину умножить на высоту.

Хотя введение коэффициента 2,507 и позволяет получать величины площадей пиков, приближающиеся к истинным, расчет хроматограмм, содержащих отдельные полностью разделенные симметричные пики по формуле  $S = 2,507 h\sigma$  не имеет заметных преимуществ перед использованием для этих целей триангуляционных приемов.

Преимущества рассматриваемого способа раскрываются при необходимости расчета хроматограмм с неполностью разделенными пиками.

\* Напомним, что для определения принадлежности хроматографических пиков к гауссовым можно воспользоваться простейшим критерием Эттри, т. е. проверить соблюдение равенства  $\omega_b = 1,698 \omega_{0,5}$  (см. стр. 179).

\*\* Кроме выполнения рекомендованного ранее критерия Эттри, признаком гауссова хроматографического пика является совпадение величины  $\sigma$  на всех отмеченных на стр. 178 так называемых критических сечениях высоты. При небольших отклонениях пользуются усредненным значением  $\sigma$ .

В этом случае, во-первых, величину  $\sigma$  можно найти прямым измерением  $\omega_{0,882}$  (при допущении, что на этой высоте искажающее влияние соседнего пика не проявляется).

Во-вторых, значение  $\sigma$  можно определить независимым путем по результатам хроматографирования в заданных условиях индивидуальных интересующих компонентов анализируемой смеси.

В-третьих, для определения  $\sigma$  можно воспользоваться существующей между величиной стандартного отклонения и временем удерживания компонента линейной зависимостью (рис. 69). Этот график дает возможность по экспериментальным определенным значениям  $\sigma$  отдельно стоящих пиков, найти величину стандартного отклонения и для взаимоналегающих пиков.

Строгий подход к решению задачи вычисления площадей неразделенных пиков, удовлетворяющих неравенству  $2\sigma < \Delta l < 4\sigma$ , где  $\Delta l$  — расстояние на хроматограмме между вершинами перекрывающихся пиков, требует введения соответствующих отрицательных поправок\* к экспериментально определяемым из хроматограммы значениям высот (рис. 70).

В практической работе следует замерять ширину пика по возможности ближе к основанию; это позволяет избежать ошибки при измерении весьма малых линейных отрезков, отвечающих ширине пика в верхней его части.

\* Описание математического и графического методов нахождения этих поправок можно найти в статье [22].

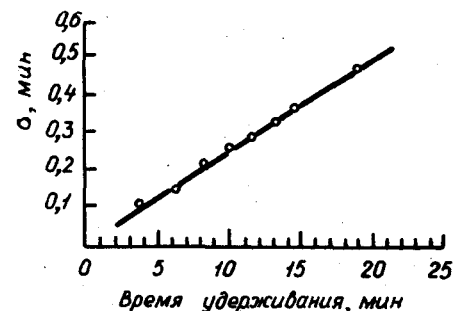


Рис. 69. Зависимость величины стандартного отклонения  $\sigma$  от времени удерживания.

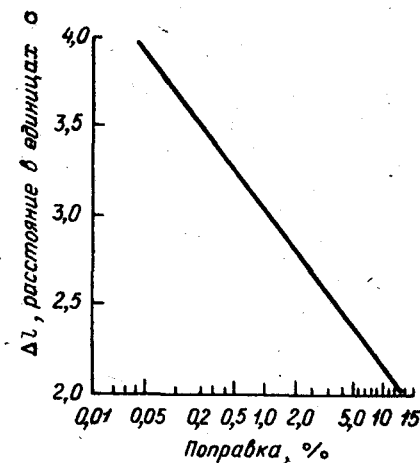


Рис. 70. Зависимость отрицательной поправки на высоту пика от расстояния между измеряемым пиком и пиком, мешающим определению (по Бартлету и Смитту).



Математический анализ основного уравнения гауссовой кривой позволяет придти к решению задачи определения площадей зашкеленных (или срезанных, т. е. выходящих за пределы ширины диаграммной ленты) хроматографических пиков [23].\*

### 2.2.2. Инструментальные (неавтоматизированные) способы определения площадей пиков

Эти способы применяются, главным образом, при количественной расшивке хроматограмм, содержащих асимметричные пики. Широко известны два таких способа. Один из них требует применения планиметра — инструмента,\*\* давно используемого в геометрии (геодезии и картографии) для определения площадей фигур неправильного профиля.

Второй способ заключается в вырезании ножницами по контуру хроматографических пиков участков хроматограмм и последующем их взвешивании на аналитических весах.

Оба этих инструментальных способа (называемых также *периметрическими*) требуют от исполнителя повышенной аккуратности и старательности, но даже при выполнении этих требований приводят к удовлетворительным результатам лишь при измерении достаточно больших (более  $25 \text{ см}^2$ ) площадей.

Преимуществом планиметрирования является сохранение обмеряемой хроматограммы, что позволяет повысить точность усреднением результатов большого числа (5—10) измерений.

Недостатком вырезания и взвешивания является заметное влияние на точность получаемых результатов неоднородности бумаги диаграммной ленты. Кроме того, при вырезании хроматограмма необратимо разрушается. Усреднение результатов, полученных обработкой нескольких хроматограмм одной и той же смеси, может несколько исправить положение, однако является весьма трудоемкой процедурой.

### 2.2.3. Возможные погрешности при измерении вручную параметров хроматографических пиков

Общие для всех графических способов расчета источники ошибок связаны с необходимостью измерения одного или нескольких отрезков на хроматограмме: высоты пика, ширины его на определенной высоте и расстояния от точки ввода пробы (или от пика несорбирующегося газа) до вершины интересующего хроматографического пика.

\* Предлагаемый в работе [23] графический метод определения площадей зашкеленных хроматографических пиков представляется, однако, довольно трудоемким.

\*\* С конструктивными особенностями и техническими приемами использования различных планиметров можно познакомиться в книгах [24, 25].

Так, при определении площади пика умножением высоты на ширину в какой-либо точке высоты необходимо выполнить четыре операции: продолжить базовую линию хроматограммы под пиком, измерить высоту пика по линейке, помещаемой перпендикулярно основанию пика, определить точку высоты, в которой будет производиться замер ширины пика и измерить ширину

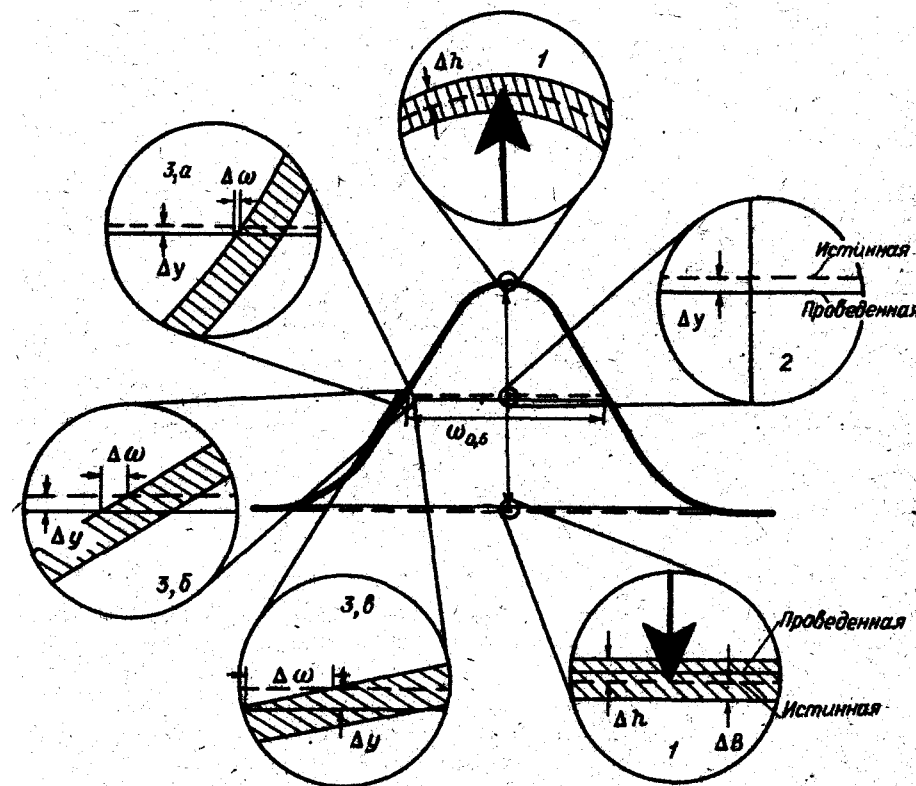


Рис. 71. Ошибки, связанные с измерением ширины и высоты хроматографического пика:

1 — ошибки  $\Delta B$  и  $\Delta h$ , связанные с неопределенностью проведения нулевой линии хроматограммы под пиком и измерением высоты пика от проведенной нулевой линии; 2 — ошибка  $\Delta y$ , связанная с неопределенностью нахождения промежуточной точки высоты; 3 — ошибка  $\Delta \omega$ , связанная с неопределенностью измерения ширины пика в промежуточной точке высоты (а, б, в — увеличение неопределенности в ширине пика по мере того, как пик становится более низким и пологим).

пика в найденной точке высоты по линейке, помещаемой параллельно основанию пика. Неопределенности измерений, связанные с этими операциями, показаны на рис. 71.

При расчете площади пика по формуле  $S = \frac{1}{2} h' \omega_b$  к отмеченным неопределенностям прибавляются неопределенности,

связанные с проведением касательных и измерением  $h'$  и  $\omega_b$ . Общая ошибка в определении площади определяется при этом статистической суммой ошибок, допускаемых при выполнении всех перечисленных операций.

Экспериментально показано, что измерения, выполненные в острой вершине треугольника, менее точны, чем в сглаженной вершине пика. В свою очередь, при использовании для расчета площади формулы  $S = h\omega_{0,5}$  общая относительная ошибка  $\Delta S_{\text{отн}}$  больше для очень острых или, наоборот, очень пологих пиков, чем

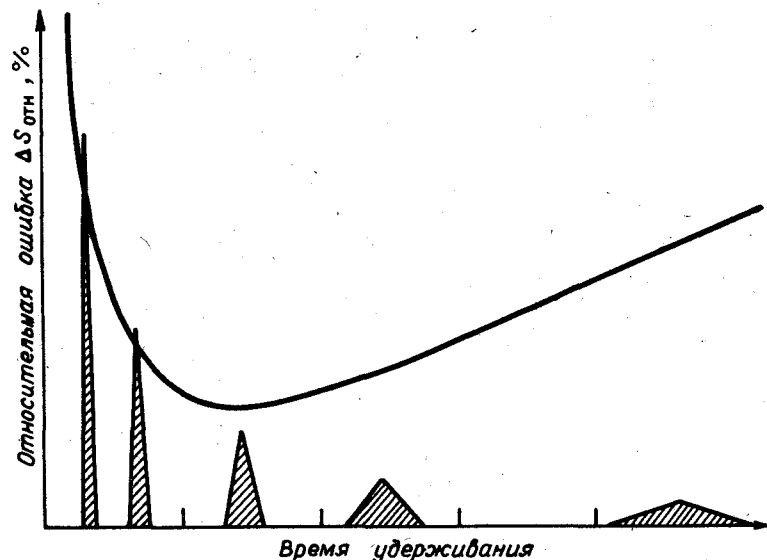


Рис. 72. Зависимость относительной ошибки  $\Delta S_{\text{отн}}$  измерения площади хроматографического пика от времени удерживания для пиков с одинаковой площадью.

для пиков промежуточной остроты. А острота пика (отношение его высоты к основанию) для данной колонки и для одинаковых количеств одного и того же вещества в условиях изотермической хроматографии определяется его временем удерживания.

Суммарное воздействие вероятных вкладов каждой из отмеченных частных ошибок измерения пиков одинаковой площади, но разной формы определяет следующую зависимость ошибки  $\Delta S_{\text{отн}}$  от времени удерживания (рис. 72). Видно, что наименьшие ошибки совершаются при измерении площадей пиков с отношением высоты к полуширине в пределах 3—5 (см. [12], стр. 236 и сл.).

Для определения площади пика периметрическими способами, к которым относятся планиметрирование и взвешивание вырезан-

ных участков хроматограмм, характерны следующие четыре возможных источника ошибок (рис. 73): 1) общая с графическими способами операция проведения базовой линии хроматограммы под пиком; 2) отклонения от контура пика при планиметрировании или вырезании; возникающие при этом погрешности для периметрических способов измерения площади являются определяющими; 3) случайные промахи при считывании результатов измерений планиметром или взвешивании на весах (при планиметрировании дополнительно следует иметь в виду неопределенность, возникающую при окончании измерения в другой точке, чем та,

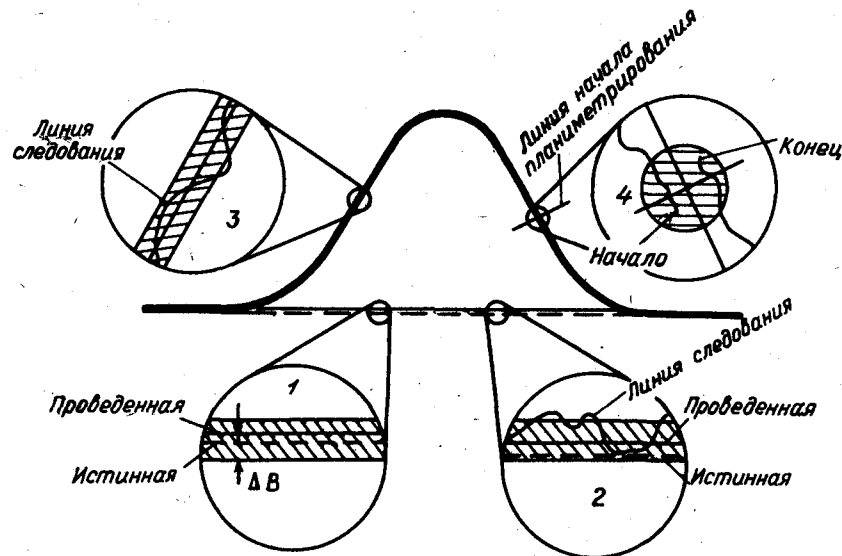


Рис. 73. Ошибки, связанные с измерением площади пика способом планиметрирования, а также ошибки способа вырезания и взвешивания участков хроматограммы под пиками:

1 — ошибка  $\Delta B$ , связанная с неопределенностью проведения нулевой линии хроматограммы под пиком; 2 — ошибка, связанная с неопределенностью следования по проведенной нулевой линии; 3 — ошибка, связанная с неопределенностью следования по контуру пика; 4 — ошибка, связанная с неопределенностью начала и окончания следования по контуру при планиметрировании.

от которой измерение начиналось); 4) при взвешивании вырезанных участков хроматограмм возникает ошибка из-за неоднородности бумаги диаграммной ленты.

Как и при триангуляции, общая относительная ошибка определения площади выражается статистической суммой всех частных ошибок отдельных стадий, причем и в этом случае она является функцией отношения высоты пика к его ширине.

Для разных способов измерения, однако, существует свое оптимальное соотношение высоты и полуширины пика, что следует

из приведенных на рис. 74 экспериментальных данных [26]. При расчете с использованием высоты треугольника  $h'$  оптимальное соотношение высоты и полуширины пика составляет  $\sim 1:1$ , при определении площади другими способами оно составляет примерно 5:1. Возрастание относительной ошибки при отклонении формы пика от оптимальной в наибольшей степени характерно для

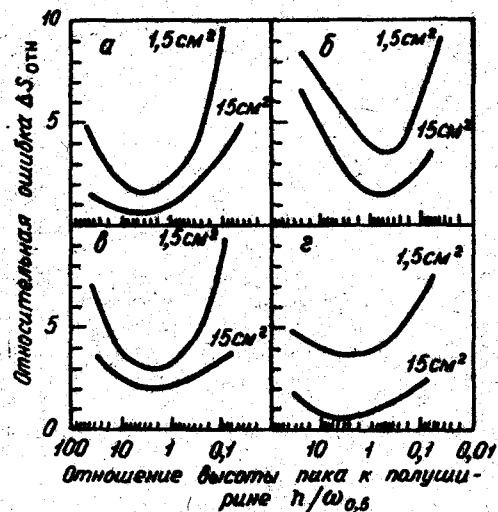


Рис. 74. Ошибки измерения площади хроматографического пика в зависимости от формы и величины площади пика для следующих способов обработки хроматограммы:

а — умножения высоты пика на полуширину; б — умножения высоты треугольника  $h'$  на основание пика; в — взвешивание вырезанных участков хроматограммы; г — планиметрирование.

подобных планшетов, предназначенный для быстрого измерения ширины пика на различных расстояниях от основания представлен на рис. 75 (см. также [12], стр. 253).

Линия  $h/e$  расположена на расстоянии  $1/e$  всех ординат между верхней и нижней линиями. Кроме нее на диаграмму могут быть нанесены и другие промежуточные линии, пересекающие ординаты на расстоянии 0,15, 0,5, 0,85  $h$  и т. п.

Все эти линии наносятся\* на миллиметровую бумагу размером 30×40 см, которую жестко закрепляют на верхней прозрачной крышке легкого фанерного ящика, подсвечиваемой изнутри.

\* Приводится описание шаблона, изготовленного в лаборатории газовой хроматографии ЛГУ.

Для измерения необходимых параметров какого-либо одного пика хроматограмму накладывают на диаграмму так, чтобы нулевая линия на хроматограмме и нижняя линия диаграммы совпадали, а верхняя линия диаграммы пересекала вершину пика (точку максимальной концентрации (рис. 75)). Далее, для предотвращения возможного неожиданного смещения хроматограммы, ее укрепляют специальными зажимами и по сетке миллиметровой бумаги или по линейке считывают численное значение высоты пика и его ширины в интересующей точке высоты ( $1/e$ ,  $1/3$ , 0,15,

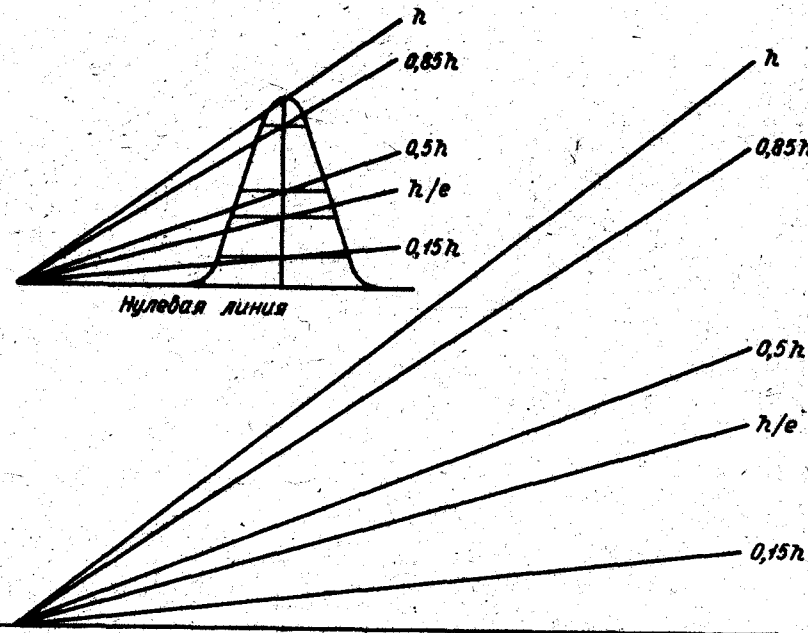


Рис. 75. Сетка планшета для быстрого измерения ширины пика на различных расстояниях от основания. Вверху — пример ее использования.

0,5, 0,85  $h$  и т. п.). Для повышения точности краевых замеров можно дополнительно воспользоваться измерительной лупой.

Применение подобных планшетов-транспарантов освобождает оператора от многих утомительных и однообразных операций, способствует повышению точности измерений и значительно увеличивает производительность труда, особенно при серийных анализах.

Графические способы количественной расшифровки хроматограмм по произведениям высот пиков на время удерживания или только по высотам пиков включают операции проведения нулевой линии и измерения высоты (или высоты и времени удерживания).

Естественно ожидать, что погрешности при этих измерениях будут значительно меньшими, чем в случаях, разобранных выше.

Уже отмечалось, что суммарная ошибка измерения снижается при увеличении длин интересующих отрезков. Простой расчет показывает, что если расстояния на хроматограмме измеряются линейкой с ценой деления в 1 мм без использования при считывании результатов специальной оптики, относительная ошибка  $\Delta l_{\text{отн}}$  при уменьшении длины измеряемого расстояния  $l$  увеличивается в следующем ряду:

|                             |      |     |     |     |
|-----------------------------|------|-----|-----|-----|
| $l, \text{ мм}$             | 200  | 100 | 50  | 10  |
| $\Delta l_{\text{отн}}, \%$ | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 5,0 |

Поэтому следует стремиться записывать показания детектора при такой чувствительности регистрации его сигнала (переключая ее, если нужно в ходе выполнения анализа), чтобы высоты пиков на хроматограмме составляли не меньше 70–90% ее ширины.\* Расстояния (в мм), измеряемые по длине диаграммной ленты (времена удерживания, ширины пиков) легко изменить, задавая подходящую скорость ее передвижения редуктором пишущего потенциометра.\*\*

#### 2.2.4. Измерение площадей хроматографических пиков интеграторами

Этот способ освобождает от необходимости выполнения рассмотренных выше трудоемких и утомительных (особенно при большом числе анализов) измерений хроматограмм, способствует повышению производительности труда и, главное, воспроизводимости и точности измерений площадей пиков.

В зависимости от принципа работы различают механические, электромеханические и электронные интегрирующие устройства.

*Механические*, в частности, дисковые интеграторы, вследствие своей дешевизны и доступности, давно уже используются в практике количественного газо-хроматографического анализа за рубежом.

Прибор монтируется непосредственно на пишущем потенциометре, снабженном дополнительным пером. Это второе перо, способное совершать возвратно-поступательное движение в ограниченной по ширине области диаграммной ленты, связано специальной системой рычагов с кулачковым диском, приходящим в движение при отклонении основного пера от нулевой линии хромато-

\* Ширина диаграммной ленты самописцев составляет, как правило, 275 или 250 мм.

\*\* Из отечественных самописцев в этом отношении наиболее удобны пишущие потенциометры серии КСП, выпускаемые московским заводом «Манометр».

граммы. Так что, когда детектор газового хроматографа фиксирует выход из колонки анализируемого компонента, — на диаграммной ленте под хроматографическим пиком записывается определенное число зигзагов, пропорциональное площади пика.\*

К *электромеханическим* интеграторам относятся приборы, главной рабочей частью которых является мотор, питаемый напряжением, пропорциональным поступающему от блока детектора на клеммы самописца хроматографа. При отклонении пера самописца от нулевой линии (т. е. при возникновении разбаланса в электрической цепи детектора) мотор приводит в движение механический счетчик оборотов, показания которого являются, таким образом, пропорциональными площади соответствующего пика.

Характерной особенностью этого интегратора является автоматическое суммирование цифровых величин, отвечающих площади каждого последующего пика на хроматограмме. Для получения воспроизводимых результатов мотор интегратора должен обладать высокой линейной характеристикой и весьма малой инерционностью.

По точности измерения пиков на хроматограммах механические и электромеханические интеграторы уступают более совершенным приборам — *электронным* интеграторам, представляющим в настоящее время наибольший интерес для количественного газо-хроматографического анализа.

Электронный интегратор вычисляет площадь пика в условных единицах, как интеграл амплитуды сигнала по времени от момента начала до момента конца выхода пика путем суммирования элементарных произведений переменной амплитудной и временной характеристики сигнала ( $\text{мкв} \cdot \text{сек}$ ). Процесс интегрирования состоит, таким образом, в преобразовании поступающего на вход интегратора напряжения в пропорциональную частоту появления электрических импульсов и подсчете общего числа импульсов за время выхода пика.

Электронные интеграторы можно разделить на два подкласса: 1) приборы, непосредственно измеряющие выходной сигнал детектора — к таковым относятся, например, отечественный интегратор «Спектр-4-2», интеграторы некоторых зарубежных фирм: «Такеда Рикен» (Япония), «Кент» (Англия), «Инфотроникс» и «Хьюлетт-Паккард» (США) и 2) приборы, преобразующие сигнал дублера реохорда самописца — к ним относятся, например, отечественный интегратор «УОЛ-2», производства ВНИКА Нефтегаз и другие.

К современным автоматическим цифровым электронным интеграторам предъявляются следующие важнейшие требования: широкий линейный диапазон измерения входного сигнала, высокая разрешающая способность и быстродействие, автоматическая кор-

\* С деталями конструктивной схемы и рекомендациями по считыванию показаний дискового интегратора можно познакомиться в книге [1], стр. 147, 148 и 264–266, соответственно.

рекция дрейфа фонового сигнала, высокая чувствительность системы обнаружения (детектирования) пиков, малая погрешность и удобство представления результатов.

Основные технические характеристики некоторых отечественных и импортных интеграторов (по их паспортным данным) представлены в табл. 16.

Таблица 16

Основные технические характеристики некоторых отечественных и импортных интеграторов

| Основные технические характеристики                                          | Интеграторы                     |              |                                                                                                  |                         |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                                                                              | «УОЛ-2»                         | «Спектр-4-2» | «Такеда-Рикен-2213»                                                                              | «Хьюлетт-Паккард-3370А» |
| Диапазон измеряемых площадей, $\text{мкс} \cdot \text{сек}$                  | $1 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^6$ |              | $1-1 \cdot 10^3$                                                                                 | $1-1 \cdot 10^9$        |
| Диапазон изменения входного сигнала, $\text{в}$                              | 0—0,01                          | 0—0,01       | 0—1                                                                                              | 0—1                     |
| Пороговая чувствительность, $\text{мкс} \cdot \text{сек}$                    | 50                              | —            | 1                                                                                                | 1                       |
| Основная погрешность, %                                                      | $\pm 0,8$                       | $\pm 1,0$    | $\pm 0,2$                                                                                        | $\pm 0,1$               |
| Автоматическое согласование электрического нуля хроматографа и интегратора   | Отсутствует                     |              | Имеется                                                                                          |                         |
| Возможность задания области интегрирования по крутизне сигнала               | Отсутствует                     |              | Имеется:<br>5; 10; 20 и 40 $\text{мкс/мин}$<br>0,01; 0,03; 0,1; 0,3; 1; 3 и 10 $\text{мс/мин}^*$ |                         |
| Возможность задания области интегрирования по фиксированной величине сигнала | Отсутствует                     |              | Имеется:<br>5; 20 и 80 $\text{мкс}$<br>0,1; 1; 10 и 1000 $\text{мс}$                             |                         |
| Автоматическое отслеживание дрейфа нулевой линии                             | Не предусмотрено                |              | Предусмотрено                                                                                    |                         |
| Автоматическая регистрация на хроматограмме области интегрирования           | Отсутствует                     |              | Имеется                                                                                          |                         |
| Диапазон измерения времени удерживания, $\text{мин}$                         | Время удерживания не измеряют   |              | $10^{-2} - 10^2$                                                                                 |                         |

\* В интеграторе «Хьюлетт-Паккард-3370А» предусмотрена возможность раздельного задания начала и конца интегрирования по крутизне нарастания и затухания сигнала, соответственно.

Наиболее совершенные электронные интеграторы в автоматическом режиме работы способны измерять площади полностью и неполностью разделенных пиков (включая случаи так называемых «плечевых» хроматограмм).

Корректировать положительный или отрицательный дрейф базовой линии; контролировать поступающий сигнал детектора по абсолютной величине и по его крутизне (склону); начинать и прекращать интегрирование в соответствии с заданными значениями этих параметров (рис. 76).

Результаты интегрирования (площади пиков и времена удерживания компонентов или только площади пиков) высвечиваются на специальном табло и параллельно регистрируются на бумажной ленте цифропечатающей машинки. Интегратор «Спектр-4-2» цифропечатающим устройством не комплектуется; в интеграторах «Хьюлетт-Паккард-3370А и В» и новейших моделях интеграторов

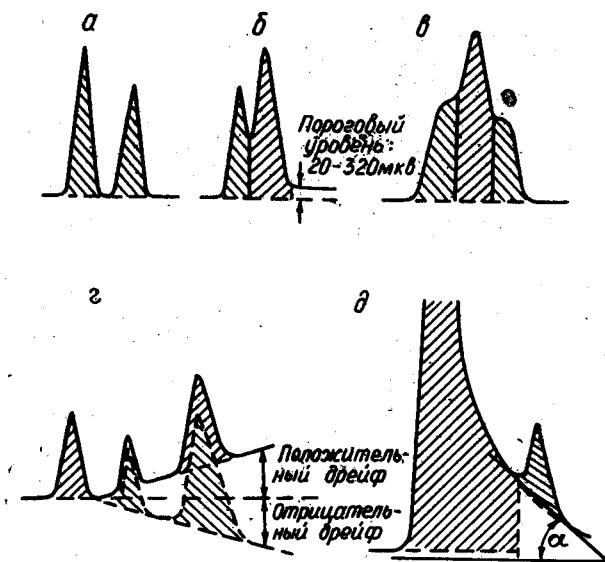


Рис. 76. Возможные профили хроматограмм, интегрируемые прибором «Такеда-Рикен-2211» в автоматическом режиме работы:

а — полностью разделенные пики; б — неполностью разделенные пики; в — «плечевая» хроматограмма; г — полностью разделенные пики, проявляющиеся в условиях постоянного положительного или отрицательного дрейфа нулевой линии; д — пик микропримеси, проявляющийся над плечом пика основного компонента.

других фирм, напротив, не предусматривается световая индикация результатов (фирмы поставляют отдельный блок световой цифровой индикации по специальному заказу).

Поскольку линейный диапазон измерения входного сигнала интеграторами типа «Такеда-Рикен-2213» и «Хьюлетт-Паккард-3370А» весьма велик, нет необходимости изменять чувствительность регистрации сигнала детектора при анализе образцов с резко различным содержанием компонентов.\*

Чувствительность этих интеграторов к сигналу детектора намного превосходит чувствительность пирующих потенциометров, так что интегратор может, например, зарегистрировать пик малой примеси, вообще не фиксируемой на диаграммной ленте самописца. Таким образом, при выполнении серийных количественных анализов с помощью названных и подобных им интеграторов в условиях, обеспечивающих необходимое разделение компонентов смеси, использование пирующих потенциометров, вообще говоря, становится необязательным. Тем не менее, специальные системы электронных интеграторов высшего класса предусматривают возможность транзитной передачи сигнала детектора хроматографа на пирующий потенциометр с различной степенью усиления или ослабления его, или в логарифмическом масштабе.

Отметим, что конструкции электронных интеграторов высшего класса обычно обеспечивают и возможность передачи накопленной информации в двоичном коде на магнитную пленку или непосредственно на счетно-вычислительные устройства.

В противоположность электронным интеграторам высшего класса рабочая область электронных интеграторов типа «УОЛ-2» ограничивается диапазоном разбаланса реохорда самописца. Следовательно, чтобы избежать заведомых ошибок при интегрировании, оператор должен изменять чувствительность регистрации сигнала детектора таким образом, чтобы на хроматограмме регистрировались как можно большие, но не зашкаленные пики.

### 2.2.5. Возможные ошибки интегрирования\*\*

Возможные ошибки интегрирования определяются конструктивными возможностями соответствующего интегратора и профилем хроматографической кривой.

При полном разделении общая погрешность результатов измерений площади каждого пика будет обуславливаться, в первую очередь, ошибкой, связанной с несогласованностью электрического нуля интегратора и уровня фонового сигнала детектора хроматографа. Для получения точных и воспроизводимых результатов измерений очень важно, чтобы электрический ноль интегратора был заранее (до появления пика) сбалансирован с уровнем фонового сигнала детектора хроматографа (т. е. нулевой линией хроматограммы).

\* При подключении интегратора непосредственно к блоку детектора газового хроматографа, а не к самописцу.

\*\* В этом разделе рассматриваются шибки интегрирования при использовании электронных интеграторов.

Для электронных интеграторов высшего класса, имеющих систему автоматической подстройки к нулевой линии хроматограммы, эта ошибка пренебрежимо мала. Однако для приборов, не имеющих

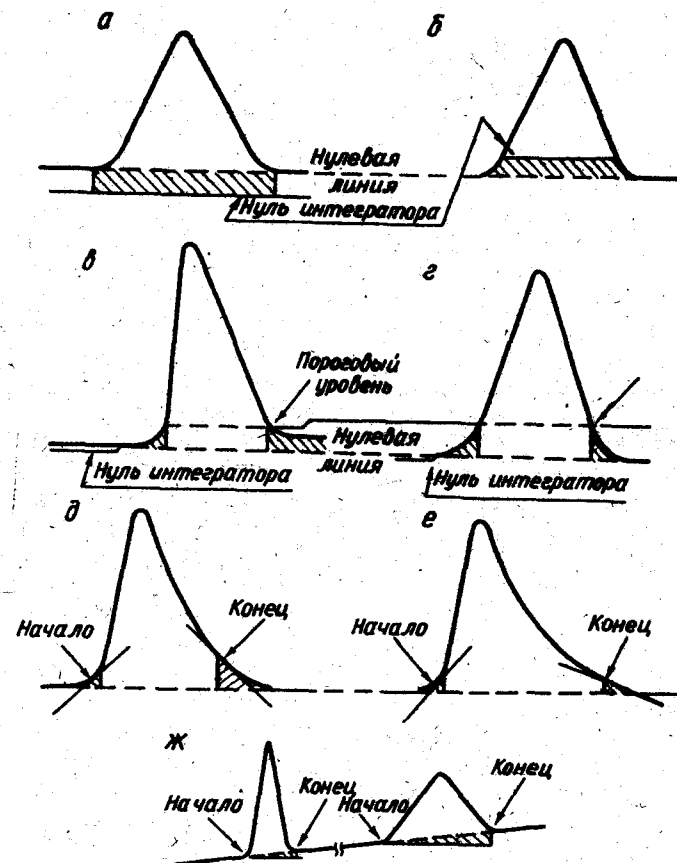


Рис. 77. Ошибки при измерении площади хроматографического пика интегратором:

а, б — из-за несогласованности электрического нуля интегратора и нулевой линии хроматограммы (в случае а измеряемая площадь будет больше, в случае б меньше истинной площади хроматографического пика на заштрихованную зону); в, г — вследствие ограничения области интегрирования величиной порогового уровня; д, е, — вследствие ограничения области интегрирования величиной крутизны (склона) сигнала; ж — из-за отклонения системы коррекции дрейфа фонового сигнала на время регистрации пика.

щих такой системы (например, «УОЛ-2», «Спектр-4-2»), она может стать главной среди всех других ошибок, при этом особенно большие искажения возникают при измерении площадей малых пиков (рис. 77, а, б).

Часто ошибки измерения площадей пиков интеграторами связаны с их недостаточной чувствительностью к появлению или исчезновению полезного сигнала детектора. Как уже отмечалось (см. табл. 16), конструктивные схемы электронных интеграторов обычно предусматривают задание области интегрирования либо по абсолютной величине сигнала детектора (так называемому пороговому уровню), либо по значению склона или крутизны сигнала, т. е. приращения его в единицу времени, либо и по тому, и по другому параметру одновременно.

Для идеальных условий хроматографического разделения не было бы необходимости ограничивать область интегрирования по абсолютной величине сигнала детектора. В этом случае максимальная точность измерений обеспечивалась бы совмещением уровней интегрирования и фонового сигнала.

Однако в условиях реальной газовой хроматографии, особенно при анализе смесей компонентов, проявляемых на хроматограмме в виде пиков различной степени асимметрии, перо пишущего потенциометра по проявлении пика часто выходит на уровень, несколько превышающий исходный (до появления пика) и начинает приближаться к нему по асимптоте, т. е. имеет место некоторое положительное смещение базовой линии. Поэтому возникает необходимость ограничения области интегрирования хроматографического пика по величине так называемого порогового уровня\* (рис. 77, в).

Если пороговый уровень устанавливается оператором визуально (как например, при использовании интегратора «УОЛ-2»), то возникает некоторая неопределенность в задании области интегрирования, что приводит к невоспроизводимости результатов — тем большей, чем меньше площадь измеряемого пика. Поэтому конструкциями более совершенных интеграторов предусматривается возможность ограничения области интегрирования по нескольким строго фиксированным значениям порогового уровня в диапазоне от 20 до 400 мкс и более. Возникающая при использовании порогового уровня погрешность измерения площади пика определится соотношением незаштрихованных (интегрируемых) и заштрихованных (неинтегрируемых) участков хроматограммы под пиком (рис. 77, г).

Важным конструктивным элементом интеграторов высшего класса является система начала и окончания интегрирования полезного сигнала по его крутизне (склону). Интегратор начинает считать, как только склон сигнала (т. е. положительное приращение его в единицу времени) превысит некоторую заданную величину и прекращает измерение по достижении сигналом некоторой заданной отрицательной крутизны.

\* Если не задавать уровень интегрирования по абсолютной величине сигнала заранее (предварительно снимается пробная хроматограмма), измерение будет продолжаться неопределенно долгое время.

При этом ошибка в измерении площади пика будет определяться соотношением заштрихованных (неинтегрируемых) и незаштрихованных (интегрируемых) участков хроматограммы под пиком (рис. 77, д). Если, однако, в пределах полного цикла анализа интегратору задается одинаковая чувствительность к склону сигнала (с ориентацией на какую-либо только одну скорость реакции детектора на выходящий компонент), то это может привести к значительным ошибкам в измерении площадей пиков, различающихся отношением высоты к основанию. Поэтому в системах детектирования склона обычно предусматривается несколько шкал чувствительности; в конструкциях некоторых интеграторов (например, фирмы «Кент») предусматривается автоматическое изменение чувствительности системы детектирования склона сигнала детектора хроматографа во времени — это изменение может быть запрограммировано.

В приборах, выпускаемых большинством фирм, предусматривается задание одинаковой чувствительности к противоположному по знаку склону сигнала. В случае несимметричных пиков, когда крутизна сигнала на подъеме и на спаде пика может заметно различаться, приходится выбирать компромиссное значение склона. В конструкциях некоторых приборов (например, фирмы «Хьюлетт-Пакард») заложена возможность раздельного задания начала и окончания интегрирования по величине положительного и отрицательного склона, соответственно, что позволяет свести к минимуму ошибки измерения площадей асимметричных пиков (рис. 77, е).

При использовании подобных приборов возможно получать удовлетворительные результаты и при наличии постоянного положительного или отрицательного дрейфа нулевой линии на хроматограмме, поскольку специальные системы в автоматическом режиме работы интегратора отслеживают постоянный дрейф фонового сигнала и не дают команды на измерение до тех пор, пока положительный склон сигнала не превысит заранее выбранную и заданную прибору величину. В период измерения площади пика коррекция дрейфа фонового сигнала не производится, при этом возникает ошибка, определяемая соотношением заштрихованных и незаштрихованных участков хроматограммы под пиком (рис. 77, ж).

В случае, когда процесс хроматографирования сопровождается дрейфом нулевой линии, пользоваться показаниями приборов, не имеющих системы автоматического отслеживания дрейфа фонового сигнала детектора, можно (если вообще возможно!) лишь для грубой оценки состава анализируемого образца.

При отсутствии полного разделения все интеграторы, как правило, дают значения площадей участков хроматограмм, разделяемых ординатой, проходящей через точку минимума контура хроматографической кривой (рис. 78). Видно, что, поскольку граничный перпендикуляр проходит не через точку



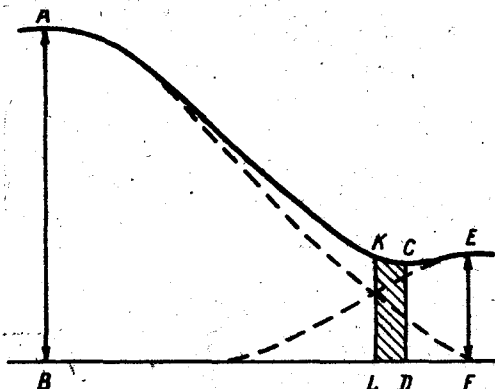


Рис. 78. Ошибка интегрирования (показана штриховкой) при неполном разделении пиков.

Пунктиром показаны истинные контуры хроматографических зон;  $KL$  — граница минимального наложения;  $CD$  — граница интегрируемых хроматографических зон.

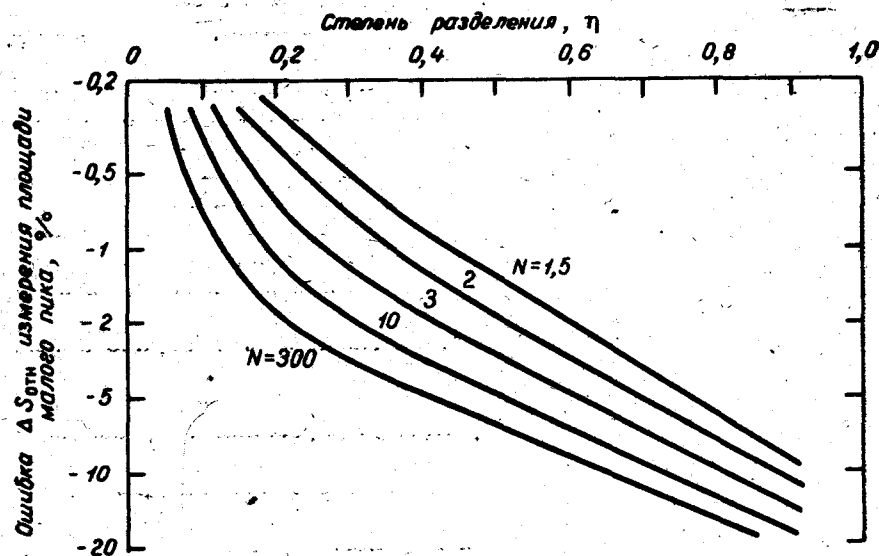


Рис. 79. Относительные ошибки  $\Delta S_{отн}$  измерения площади малого пика при неполном отделении его от большого в зависимости от степени разделения  $CD/EF$  и отношения высот пиков  $AB/EF=N$ , см. рис. 78.

истинного пересечения ветвей большего и меньшего пиков, при интегрировании возникает ошибка, тем большая, чем больше величина отношения площадей (высот) этих пиков и чем меньше степень достигаемого разделения. Функциональная связь между этими величинами наглядно иллюстрируется графиком (рис. 79).

Воспроизводимость показаний будет более высокой у интеграторов, осуществляющих интегрирование неполностью разделенных пиков автоматически, нежели в тех случаях, когда минимальная точка хроматографической кривой определяется оператором визуально.

Пики микропримесей, неполностью отделенные от пика основного компонента (рис. 80), измеряются, как правило, с наибольшими ошибками (иногда — до ста и более процентов). В этой связи вполне оправданным представляется включение в конструктивную схему некоторых приборов («Такеда-Рикен-2211», «Хьюлетт-Паккард-3370В») системы отслеживания шлейфа пика основного компонента, позволяющей производить измерение площади пика малой примеси, возвышающегося над этим шлейфом, как показано на рис. 76.

При использовании интегратора «Такеда-Рикен-2211» необходимо вначале записать пробную хроматограмму, определить величину склона шлейфа главного пика, задать найденное значение склона интегратору и провести окончательное хроматографирование. Общая погрешность интегрирования при этом складывается из ошибки, связанной с некоторой невоспроизводимостью склона шлейфа главного пика (из-за невоспроизводимости дозировки при повторном хроматографировании) и ошибки, связанной с неинтегрируемой зоной площади главного пика.

Интегратор «Хьюлетт-Паккард-3370В» выполняет подобные измерения в полностью автоматическом режиме работы (исключается возможная ошибка, обусловленная невоспроизводимостью склона шлейфа главного пика при повторном хроматографировании).

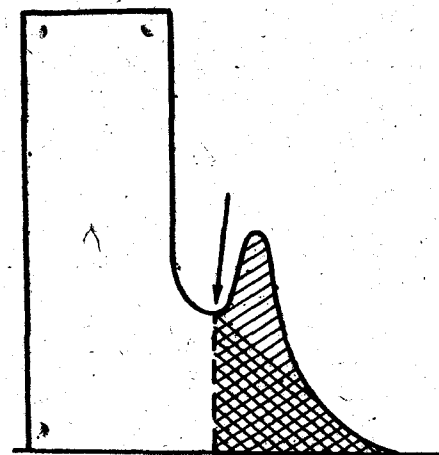


Рис. 80. Область интегрирования пика малой примеси при неполном отделении ее от основного компонента.

Двойной штриховкой показана ошибка интегрирования, вызванная наложением пика основного компонента.

### 2.3. Основные методы количественной расшивки хроматограмм

Ранее (см. стр. 34, 178) отмечалась связь между площадью пика, его высотой, произведением высоты на время удерживания и количеством компонента в анализируемом образце. Напомним, что, как правило, из-за различий в свойствах анализируемых соединений, чувствительность детекторов газовых хроматографов к разделяемым компонентам различна и, вследствие этого, при выполнении анализа детектор выдает, вообще говоря, неодинаковые по величине сигналы на равные весовые количества компонентов исследуемой смеси.

Поэтому первостепенной задачей количественного хроматографического анализа является калибровка прибора, т. е. установление строгой числовой взаимосвязи между сигналом детектора и количеством интересующего вещества.

Если качественный состав анализируемого образца известен и идентификация пиков на хроматограмме не представляет труда, то относительная чувствительность к анализируемым соединениям для большинства детекторов может быть оценена еще до опыта по литературным данным. В ряде случаев на основании приближенного рассмотрения можно принять чувствительность детектора к разделяемым компонентам одинаковой, например, если анализируемая смесь состоит из полностью сгораемых в водородном пламени ДИП углеводородов, или если объектами анализа в токе гелия или водорода являются довольно тяжелые ( $>C_{10}$ ) молекулы соединений различных классов, а детектирование осуществляется по теплопроводности. Однако названные примеры представляют частные случаи.

Как показали специальные исследования последних лет, невозможно добиться высокой точности результатов количественного газо-хроматографического анализа без тщательно выполненной калибровки прибора применительно к конкретным условиям его работы.

Исключением из этого общего правила является проведение количественного анализа с детектором плотности.\* В этом случае калибровка теряет смысл, поскольку известно, что сигнал плотногомера пропорционален отношению молекулярного веса вещества к разности молекулярных весов вещества и газа-носителя. Это обстоятельство чрезвычайно облегчает проведение количественных определений с детектором плотности и позволяет использовать плотномер для калибровки других детекторов (возможные варианты осуществления количественного газо-хроматографического анализа и калибровки других детекторов с помощью детектора

плотности, а также основные условия получения точных и воспроизводимых результатов при использовании плотногомера рассмотрены в практических работах 8 и 9, см. стр. 253 и 263).

Три основных метода количественного хроматографического анализа включают калибровку прибора либо в прямой форме (так называемый метод абсолютной калибровки), либо в косвенной форме (метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта).

#### 2.3.1. Метод абсолютной калибровки

Метод абсолютной калибровки заключается в построении графической зависимости одного из количественных параметров хроматографического пика (обычно высоты или площади) от содержания вещества в пробе. На рис. 81 представлен типичный калибровочный график для линейно и нелинейно работающего детектора. Как правило, по оси ординат откладываются значения высот  $h_i$  хроматографических пиков (в мм) или их площадей  $S_i$  (в мм<sup>2</sup> или мкв·сек), а по оси абсцисс откладывается концентрация  $c_i$   $i$ -го вещества в пробе (обычно в масс. % или объемн. %) или его абсолютное количество (в г).

В случаях, когда зависимость  $h_i(S_i) = f(c_i)$  линейна, можно вычислить угловой коэффициент  $K_i$  (калибровочный множитель) и определить содержание в пробе  $i$ -го вещества по формуле

$$c_i (\%) = K_i \frac{h_i(S_i)}{g} \cdot 100,$$

где  $g$  — величина пробы (см<sup>3</sup> — для газов, мкл или мкг — для жидкостей и твердых тел).

Важнейшими требованиями к эксперименту при выполнении количественного анализа по методу абсолютной калибровки являются:

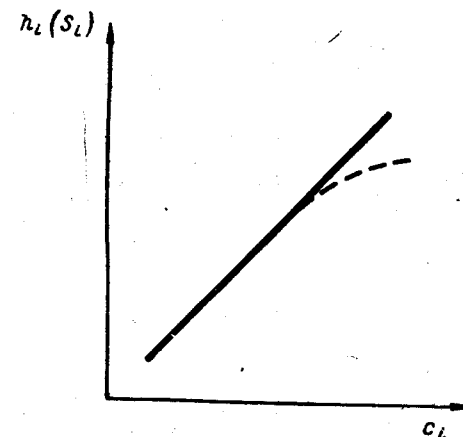


Рис. 81. Калибровочный график для проведения количественного газо-хроматографического анализа методом абсолютной калибровки.

Прямая линия для линейно и пунктир для нелинейно работающего детектора.

\* К сожалению, недостаточно широкий промышленный выпуск плотногомера и его ограниченный линейный диапазон сдерживают использование этого детектора в количественном газо-хроматографическом анализе.

- 1) точность и воспроизводимость дозирования пробы;
- 2) строгое соблюдение постоянства (тождественности) условий хроматографирования при калибровке прибора и при определении содержания интересующего вещества в пробе неизвестного состава. Это условие особенно жестко должно выдерживаться при калибровке по высотам пиков.

При использовании новейшего прецизионного хроматографического оборудования (см. гл. 1, стр. 20 и сл.) выполнение сформулированных обязательных требований не встречает особых затруднений.

Точность и воспроизводимость дозирования газообразных образцов обеспечивается использованием газового крана-дозатора. Воспроизводимость и соответственно точность результатов при дозировании жидких проб микрошприцем определяется качеством его изготовления и многими субъективными факторами, присутствующими данному оператору.\*

Все это вместе взятое часто обуславливает ошибку в окончательных результатах анализов жидких проб в 10—25%, а иногда и большую, тогда как при анализах газообразных образцов суммарная ошибка редко превышает 10%.

Методом абсолютной калибровки чаще всего пользуются в тех случаях, когда есть сомнения в линейной работе детектора и в тех случаях, когда нужно определять не все компоненты анализируемой смеси, а только один или два, например, при анализе некоторых микропримесей в основном продукте. В соответствии с этим, условия хроматографического анализа должны обеспечивать по возможности полное отделение лишь пиков интересующих компонентов от соседних пиков на хроматограмме.

В практической работе следует уделять внимание чистоте реагентов, используемых для приготовления искусственных калибровочных смесей, и учитывать количество примесей в каждом из них при выполнении калибровки. Относительные концентрации компонентов, составляющих смеси, должны подбираться с расчетом перекрытия ожидаемой концентрации интересующих соединений в анализируемых образцах. Для построения калибровочного графика каждую искусственную смесь рекомендуется хроматографировать по меньшей мере пять раз с целью исключения случайных промахов и усреднения данных. По тем же причинам такое же количество хроматограмм следует получать и при анализе смеси неизвестного состава.

\* Большое влияние на воспроизводимость результатов оказывает, в частности, продолжительность нахождения иглы микрошприца в горячей зоне камеры испарителя.

Начинающему полезно специальной тренировкой, т. е. многократным последовательным повторением дозирования одной и той же смеси выработать в себе элементы автоматизма, обеспечивающие успешное проведение этой ответственной операции.

### 2.3.2. Метод внутренней нормализации

Метод внутренней нормализации предусматривает отнесение величины отклика детектора по каждому интересующему и зарегистрированному на хроматограмме компоненту к величине суммарного сигнала. Нормированию обычно подлежат площади (массы) пиков, высоты, а также произведения высот пиков на время удерживания компонентов.

Концентрацию компонентов в анализируемой смеси  $c_i$  находят по формуле\*

$$c_i (\%) = \frac{f_i P_i}{\sum_1^n f_i P_i} \cdot 100,$$

где  $P_i$  — нормируемый параметр хроматографического пика (площадь, высота или произведение высоты пика на время его удерживания);  $f_i$  — нормировочный (калибровочный) множитель.

Длительное время считалось, что величина множителя  $f_i$  учитывающего, главным образом, неодинаковую чувствительность детектора к анализируемым веществам, зависит только от принципа действия того или иного детектора и химической природы определяемых компонентов и (для линейно работающего детектора) не зависит от их относительной концентрации.

В соответствии с этим, например, при анализе изомерных соединений нет необходимости учитывать различия в относительной чувствительности детектора, поскольку физико-химические свойства изомеров весьма близки и, следовательно, равным весомым количествам на хроматограмме отвечают пики равной площади.

Однако, как уже отмечалось, этот случай является скорее исключением из общего правила, когда при хроматографировании равных количеств компонентов смеси регистрируются пики, отличающиеся по площади.

Наиболее распространенный способ экспериментального определения  $f_i$  для какого-либо вещества\*\* относительно стандартного соединения заключается в хроматографировании искусственно

\* Если в ходе регистрации хроматограммы пики отдельных компонентов записываются с изменением чувствительности прибора, то перед нормированием следует привести значения измеряемых параметров хроматографических пиков к единой шкале чувствительности.

\*\* Калибровочные множители  $f_i$  могут быть найдены и по результатам одновременного параллельного детектирования компонентов анализируемой смеси плотнометром и интересующим детектором (см. практическую работу 9, стр. 263). Преимущество данного приема заключается в устранении процедуры приготовления искусственных смесей строго заданного состава, устранении возможных погрешностей на стадии дозирования смеси в хроматограф и вследствие возможной необратимой адсорбции или разложения компонентов в испарителе и колонке.

составленных смесей необходимых компонентов с выбранным стандартным веществом и последующем расчете по формуле

$$f_i = \frac{P_i}{c_i} \bigg/ \frac{P_{ст}}{c_{ст}} = \frac{P_{i,ст}}{P_{ст}c_i}$$

При этом принимается, что нормировочный (калибровочный) множитель для стандартного соединения,  $f_{ст} = 1,0$ .

Концентрация компонентов  $c_i$  и  $c_{ст}$  может быть выражена в весовых, объемных или молярных процентах; соответственно в тех же единицах концентрации будет определяться и состав анализируемого образца.

Надежность получаемых при экспериментальном определении  $f_i$  данных зависит от погрешностей не только на стадии хроматографирования, но и на стадии приготовления искусственных смесей (вследствие возможных потерь из-за испарения при отборе пробы для взвешивания и т. п., операции приготовления искусственных смесей должны проводиться с максимальной тщательностью и аккуратностью!).

В периодической печати опубликованы обширные сводки значений  $f_i$  для многочисленных представителей различных классов химических соединений относительно различных стандартов для катарометра, ДИП и других детекторов. Эти данные частично приведены в известных обзорах, монографиях и учебниках. Однако, как показали предпринятые в последние годы специальные критические исследования, полезность опубликованных данных по относительной чувствительности катарометра, ионизационно-пламенного и других детекторов к определяемым веществам носит довольно ограниченный характер и использовать эти данные в своей практической работе следует с большой осторожностью.

Калибровочные множители  $f_i$  значительно изменяются в зависимости от конструктивных особенностей и режима эксплуатации детектора\* и хроматографа в целом, от состава калибровочных смесей, от степени разделения компонентов и от выбранного для нормализации параметра хроматографического пика. Опытная проверка [28] возможного разброса данных при использовании хроматографов различных фирм (детектор — ионизационно-пламенный с установленным оптимальным отношением газа-носителя, водорода и воздуха), на которых в одинаковых условиях на одной и той же колонке анализировалась одна и та же смесь бензола, метилциклогексана и октана, растворенных в ксилоле, показала, что найденные величины различаются в пределах от 20 до 39%. Меньший, но все же значительный разброс эксперименталь-

\* Например, по данным [27] на величину полезного сигнала ДИП оказывает значительное влияние даже такой редко контролируемый экспериментальный фактор, как величина атмосферного давления, причем колебания его в пределах 740—780 мм рт. ст. вызывают колебания ионизационной эффективности (см. стр. 57) в пределах 10%.

но определяемых значений  $f_i$  наблюдается и при использовании катарометра.

В табл. 17 приведены усредненные значения нормировочных множителей, полученные в лаборатории газовой хроматографии

Таблица 17

Экспериментально найденные и литературные значения калибровочных множителей для гомологов бензола (по отношению к бензолу)

| Углеводород         | Найдено |            | Литературные значения |              |              |              |
|---------------------|---------|------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|
|                     | ДИП     | Катарометр | ДИП*                  | Катарометр** | Катарометр** | Катарометр** |
| Толуол . . . . .    | 1,02    | 1,03       | 1,01                  | 1,018        | 1,16         | 1,21         |
| Этилбензол . . . .  | 1,02    | 1,06       | 1,02                  | 1,049        | 1,29         | 1,44         |
| Изопропилбензол . . | 1,02    | 1,17       | 1,03                  | 1,086        | 1,42         | 1,47         |
| Мезитилен . . . . . | 1,12    | 1,15       | 1,03                  | 1,032        | 1,49         | 1,65         |

\* См. [16], стр. 137 и 139. Значения  $f_i$  для катарометра пересчитаны относительно бензола. Нормировались площади хроматографических пиков; способ их измерения не указан.

\*\* По данным [29]; нормировались массы вырезанных участков хроматограмм.

\*\* По данным [30]; нормировались площади пиков, вычисленные умножением высоты пика на полуширину.

ЛГУ при анализе искусственных смесей пяти ароматических углеводородов, концентрации которых варьировали в пределах 0,5—50%. Для вычисления значений  $f_i$  площади пиков углеводородов на хроматограмме определялись с помощью электронного интегратора. В этой же таблице приведены значения  $f_i$ , заимствованные из литературы. Видно, что приведенные значения калибровочных множителей весьма заметно различаются между собой. С одной стороны, это вызвано тем, что в литературе не приводится состав смесей, хроматографированием которых находились значения  $f_i$ ; с другой стороны, различные авторы при вычислении значений калибровочных множителей использовали различные параметры хроматографических пиков.

Возможно, что наблюдаемое несоответствие в представленных значениях  $f_i$  связано также с некоторыми отклонениями от линейной работы детекторов или систем, преобразующих и регистрирующих их сигналы.

Очевидно, все эти неопределенности могут быть устранены, если предварительно прокалибровать хроматограф по искусственно составленным смесям, по составу имитирующих распределение компонентов в анализируемом образце. Для этого можно рекомендовать использовать метод последовательных приближений,

закрывающийся в том, что в начале хроматографируют образец неизвестного количественного состава и проводят нормирование без учета  $f_i$ . Затем приготавливают одну или две искусственные смеси анализируемых компонентов, по составу близкие к найденному, и по результатам их хроматографического анализа находят необходимые значения  $f_i$  (в качестве стандарта выбирается один из присутствующих в анализируемом образце компонентов). Для получения данных по количественному составу исходного анализируемого образца проводят нормирование первоначальных хроматограмм с учетом найденных значений  $f_i$ , далее приготавливают новые искусственные смеси, хроматографируют их, вновь определяют  $f_i$  и т. д. Для достижения максимальной точности эти циклы могут быть повторены 3—4 и более раз.

Таким образом можно сформулировать, что достижению высокой точности результатов количественных определений при расшифровке хроматограмм методом внутренней нормализации будет способствовать выполнение следующих условий:

1) использование не литературных, а экспериментально найденных значений калибровочных множителей  $f_i$ , определяемых на том же приборе и в том же режиме хроматографирования, в котором будет проводиться анализ неизвестного состава;

2) при определении значений  $f_i$  следует исходить из результатов хроматографирования смесей, имитирующих состав анализируемого образца или приближающихся к нему;

3) при вычислении значений калибровочного множителя  $f_i$  следует рассчитывать и использовать именно те параметры хроматограмм, которые будут нормироваться для определения концентрации компонентов анализируемой смеси.

Преимущества метода внутренней нормализации в сравнении с методом абсолютной калибровки заключаются в устранении необходимости точной дозировки образца и соблюдения тождественности условий хроматографического анализа при повторных определениях.

В то же время, метод имеет ряд существенных ограничений и недостатков. Использование внутренней нормализации для определения содержания  $i$ -го компонента в смеси с  $j$ -м числом других веществ правомерно лишь при условии, что природа всех интересующих соединений в смеси известна (иначе невозможно определение  $f_i$ ) и что все они проявляются на хроматограмме. Поэтому, приступая к анализу незнакомой смеси, следует, прежде всего, путем изменения в широких пределах условий хроматографирования (природы неподвижной фазы, колонки, температуры и скорости газа-носителя) убедиться в однозначном определении числа компонентов, составляющих анализируемую смесь.

Если требуется определить содержание каждого компонента в смеси, то условия анализа должны обеспечивать линейное детектирование и по возможности полное отделение всех ее составляющих друг от друга, поскольку ошибка в измерении площади

или другого количественного параметра хроматографического пика хотя бы одного компонента (или приписание ошибочного значения  $f_i$  хотя бы одному компоненту) приведет к неправильной оценке содержания в образце всех составляющих.

Если ставится задача определения содержания в смеси лишь одного или нескольких компонентов, то достаточным условием применимости метода является отделение от остальных только интересующих компонентов, регистрируемых на хроматограмме индивидуально. Остальные составляющие в предельном случае могут быть зафиксированы в виде суммарного неразделенного пика.

### 2.3.3. Метод внутреннего стандарта

Метод внутреннего стандарта (эталоны) предусматривает приращение к известному количеству анализируемого образца известного количества не содержащегося в нем эталонного соединения,\* — так называемого «внутреннего стандарта» — и последующее хроматографирование приготовленной смеси.

Если известны поправочные (калибровочные) множители  $f_i$  для интересующих веществ относительно стандартного соединения (см. стр. 205), то их концентрация рассчитывается по формуле

$$c_i = \frac{P_i f_i c_{ст}}{P_{ст}},$$

где  $c_i$  и  $c_{ст}$  — концентрации интересующего и стандартного веществ в масс., объемн. или мол. %;  $P_i$  и  $P_{ст}$  — измеряемые параметры хроматографических пиков интересующего и стандартного веществ, например — площади, высоты или произведения высот на время удерживания;  $f_i$  — поправочный (калибровочный) множитель.

Если поправочные (калибровочные) множители неизвестны, то предварительно хроматографируются смеси известного состава, приготавливаемые из индивидуальных стандартного вещества и определяемого соединения (соединений). На основании полученных результатов строится график зависимости отношения площадей или других количественных параметров хроматографических пиков от соотношения количеств анализируемых веществ и внутреннего стандарта (рис. 82).

Как и при абсолютной калибровке, приготавливаемые смеси должны охватывать всю область возможных концентраций анализируемых компонентов. Экстраполяция за пределы предварительно построенного графика может привести к значительным

\* В некоторых частных случаях в качестве «внутреннего стандарта» возможно и оправдано использование веществ, уже присутствующих в анализируемом образце. См. [10], стр. 193, а также [31].

ошибкам в окончательных результатах, особенно если есть основания сомневаться в линейной работе детектора.

Далее точно известное количество внутреннего стандарта добавляется к навеске анализируемого образца, смесь хроматографируется и из соотношения площадей хроматографических пиков (их высот или произведений высот на время удерживания) по графику находится соотношение количеств внутреннего стандарта и компонента смеси в приготовленной пробе.

Преимущество метода внутреннего стандарта перед абсолютной калибровкой состоит в том, что в данном случае сводятся к минимуму ошибки в результатах, вызванные случайными изменениями основных параметров хроматографического опыта (температуры и скорости газа-носителя и режима работы детектора), поскольку возможные отклонения от заданных условий должны равным образом влиять на количественные параметры хроматографических пиков как стандартного, так и анализируемого соединений. Отпадает необходимость дозирования строго заданных количеств пробы и соблюдения постоянства всех переменных параметров хроматографирования.

Наряду с этим оказывается возможным получать равноточные результаты как сопоставлением площадей или произведений вы-

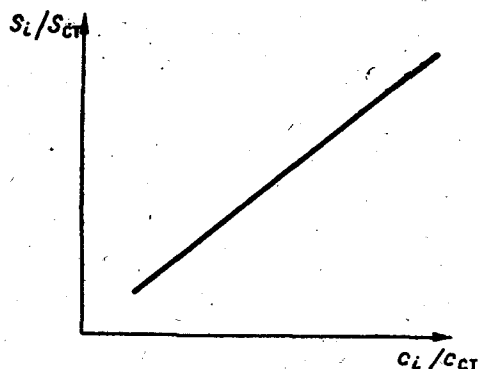


Рис. 82. Калибровочный график для проведения количественного газо-хроматографического анализа методом внутреннего стандарта.

сот пиков на время удерживания компонентов, так и сопоставлением высот пиков интересующего компонента и стандартного вещества (при обработке хроматограмм вручную это приводит к значительной экономии времени).

Поскольку техника расшифровки хроматограмм сводится к измерению параметров хроматографических пиков интересующего и стандартного соединений, условия хроматографирования должны обеспечивать, по возможности, полное их раз-

деление; все остальные составляющие исходной пробы в принятых условиях анализа могут не отделяться друг от друга или даже вообще не проявляться на хроматограмме (в этом заключается преимущество метода внутреннего стандарта перед методом внутренней нормализации).

Главные ограничения применимости метода внутреннего стандарта заключаются, во-первых, в необходимости специальной подготовки пробы для анализа (т. е. введения в известное по

объему или массе количество анализируемого образца известного количества внутреннего стандарта — при этом трудно избежать погрешностей, связанных с возможным изменением состава пробы), и, во-вторых, часто возникают трудности при выборе внутреннего стандарта.

При выборе внутреннего стандарта\* обычно руководствуются следующими требованиями.

1. Стандартное (эталонное) вещество должно полностью смешиваться с компонентами анализируемой смеси (растворяться в ней) и в химическом отношении должно быть абсолютно инертным и по отношению к компонентам анализируемой смеси, и к используемой неподвижной фазе или твердому носителю.

Желательно, чтобы стандартное вещество выбиралось из числа соединений, структурно близких объектам анализа. Это исключит возможное неодинаковое влияние условий опыта на параметры пиков стандарта и определяемых соединений.

2. В принятых условиях анализа пик стандартного вещества должен располагаться на хроматограмме в непосредственной близости от пиков соединений — объектов анализа, не накладываясь ни на них, ни на пики других веществ.

Если в задачу анализа входит определение содержания в пробе двух или более веществ, значительно различающихся по времени удерживания, целесообразно использовать два или более внутренних стандартов.

3. Концентрация эталонного вещества в анализируемой пробе должна подбираться таким образом, чтобы отношение площадей (или других количественных параметров) пиков стандарта и интересующего компонента было близким к единице.

Сравнительные достоинства и недостатки основных методов количественного анализа представлены в табл. 18.\*\*

#### 2.4. Обзор возможных источников погрешностей, не связанных с расшифровкой хроматограмм

Точность и воспроизводимость окончательных результатов определяется статистической суммой погрешностей, которые могут быть допущены на каждой отдельной стадии проведения эксперимента.

Источники погрешностей количественного газо-хроматографического анализа, не связанные непосредственно с расшифровкой хроматограмм, можно разбить на две группы.

А. На стадиях приготовления и хранения образца, при отборе пробы на анализ и дозировании.

Б. В процессе хроматографирования, обусловленные режимом

\* См. сноску на стр. 209.

\*\* Таблица заимствована из работы [28] и приводится здесь с небольшими изменениями и сокращениями.

Сравнительные достоинства и недостатки основных методов количественного газо-хроматографического анализа

| Метод абсолютной калибровки                                                                                                                                                                                                                | Метод внутренней нормализации                                                                                                                                                                                      | Метод внутреннего стандарта                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Воспроизводимость</b>                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                      |
| Зависит от воспроизводимости ввода пробы: для газов может быть очень высокой, для жидкостей — относительно невысокая, однако при использовании новейших автоматических устройств для ввода жидких образцов может быть значительно улучшена | Хорошая                                                                                                                                                                                                            | Хорошая, за исключением тех случаев, когда введение в анализируемый образец соединения-стандарта представляет определенные трудности                                                                 |
| <b>Точность</b>                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                      |
| Зависит от воспроизводимости ввода пробы и для газов может быть очень высокой. Обычно не зависит от переменной систематической ошибки (связанной с наличием в смеси нерегистрируемых компонентов)                                          | Может быть низкой — при наличии в смеси компонентов, которые не были приняты в расчет, или при использовании литературных значений нормировочных множителей, полученных на иной аппаратуре в иных условиях анализа | Не зависит в большинстве случаев от присутствия в смеси нерегистрируемых компонентов, но зависит от точности приготовления смеси с эталоном                                                          |
| <b>Достоинства</b>                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                      |
| 1. Нет необходимости в приготовлении пробы на анализ                                                                                                                                                                                       | 1. Нет необходимости в приготовлении пробы на анализ и воспроизводимом по величине вводе пробы                                                                                                                     | 1. Высокая воспроизводимость ввода пробы обычно не требуется, за исключением тех случаев, когда существует вероятность выхода за пределы линейного диапазона детектора                               |
| 2. Необходимо только разделение пиков интересующих соединений. Метод может быть использован и при наличии компонентов, нерегистрируемых на хроматограмме                                                                                   | 2. Используются относительные нормировочные коэффициенты, поэтому небольшие отклонения в условиях хроматографирования не влияют на точность результатов                                                            | 2. Необходимо разделение только пиков интересующих компонентов и стандартных соединений; метод может быть применен и при наличии компонентов, нерегистрируемых на хроматограмме                      |
| 3. Ошибки в измерении пиков или при определении калибровочных множителей влияют на результаты анализа только тех компонентов, по которым были допущены указанные погрешности                                                               |                                                                                                                                                                                                                    | 3. Ошибка в измерении пика (исключая пик стандарта) или при определении калибровочных множителей влияет на результаты анализа только тех компонентов, по которым были допущены указанные погрешности |
| 4. Калибровка компенсирует нелинейность работы детектора (если таковая имеет место)                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                    | 4. Небольшие отклонения в условиях хроматографирования не влияют на точность результатов                                                                                                             |
| <b>Недостатки</b>                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                      |
| 1. Калибровочные коэффициенты зависят от размера введенной дозы и условий выполнения анализа                                                                                                                                               | 1. Необходимы идентификация и измерение каждого пика на хроматограмме и определение нормировочных коэффициентов для всех компонентов смеси, включая те, которые не представляют аналитического интереса            | 1. Необходимо добавлять к пробе точное количество стандарта. Ошибка на этом этапе вызывает искажение данных всего анализа                                                                            |
| 2. Трудно достигнуть хорошей воспроизводимости ввода жидкой пробы по объему                                                                                                                                                                | 2. Все пики на хроматограмме должны быть, по возможности, полностью разделены. Ошибка в определении хотя бы одного компонента вызывает искажение результатов всего анализа                                         | 2. Иногда бывает трудно выбрать вещество — стандарт, удовлетворяющее всем предъявляемым к нему требованиям                                                                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                            | 3. Метод неприменим, если в смеси присутствуют компоненты, нерегистрируемые на хроматограмме                                                                                                                       | 3. Трудоемкость                                                                                                                                                                                      |



эксплуатации колонки и работой всей хроматографической установки в целом.

Ниже перечислены наиболее вероятные и часто встречающиеся источники погрешностей количественного газо-хроматографического анализа, составляющие две эти группы.

Группа А. 1. Изменение состава смеси из-за испарения летучих компонентов при отборе пробы на анализ, при взятии необходимых навесок и при последующем хранении приготовленного образца (особенно вероятное для смесей, выкипающих в широком интервале температур).

Большей частью, газо-хроматографическому анализу подвергаются смеси летучих и даже весьма летучих веществ. Относительная летучесть компонентов смесей может варьировать в очень широких пределах. Понятно, что количественный состав таких смесей может заметно измениться уже при открывании пробки склянки, в которой они содержатся.

Чтобы избежать неконтролируемого изменения состава образца при отборе пробы, хранить его следует в специально предназначенных для этой цели сосудах с длинной вытянутой узкой шейкой, развальцованной сверху под конус для пробки из эластичной силиконовой резины (рис. 83, а).

Образец (с соблюдением всех предосторожностей против испарения) заливается в сосуд «по горлышко» и закрывается пробкой, которую не рекомендуется открывать в течение всего периода измерений. Необходимое для анализа количество образца отбирается микрошприцем, иглой которого прокалывают резиновую пробку.

Для того чтобы исключить возможную адсорбцию паров некоторых компонентов образца резиной, было предложено отделять рабочую емкость сосуда от пробки поворотным краном (рис. 83, б) или заливать в сосуд небольшое количество ртути и хранить его «вниз головой» (рис. 83, в), переворачивая только для отбора пробы (в этом случае можно использовать обычные пенициллиновые склянки).

2. Загрязнение дозирующего инструмента (шприца или газового крана-дозатора) компонентами предыдущей пробы — весьма распространенная причина искажения результатов как качественного, так и количественного газо-хроматографического анализа. Начинаящие должны очень хорошо усвоить, что все дозирующие инструменты и приспособления, как правило, обладают значи-

тельной памятью по отношению к дозируемым веществам и поэтому перед каждым выпуском дозы образца в хроматограф следует тщательно отмывать используемый газовый кран-дозатор, микрошприц, капилляр микропипетки или иное приспособление для дозирования от компонентов предыдущей пробы.

Промывка и одновременное заполнение дозирочной петли газового крана-дозатора в большинстве случаев осуществляется пропусканием через нее анализируемого газа в количестве приблизительно в 10 раз превышающем объем дозирочной петли. Лучшая воспроизводимость при последовательном дозировании достигается пропусканием через петлю газового крана с постоянной скоростью одинаковых количеств анализируемого газа (контроль с помощью мыльно-пенного измерителя расхода газа).

Стекланный капилляр микропипетки и ложечку для дозирования твердых образцов промывают чистым эфиром или другим подходящим легколетучим растворителем, после чего высушивают досуха.

Для промывания микрошприцев также используют чистый эфир или какой-либо другой растворитель, 10—15 раз прокачивая его через рабочую емкость возвратно-поступательными движениями штока, после чего удаляют остатки растворителя в вакууме водоструйного насоса.\*

3. Потери при дозировании (главным образом, при дозировании жидких образцов) в результате неконтролируемого испарения легколетучих компонентов анализируемой смеси из капилляра микропипетки или иглы микрошприца; по причине возможного выброса избыточного количества паров из камеры испарителя через зазоры между стенками иглы микрошприца и окружающей ее резиновой пробки; в результате неадекватного деления паров пробы байпасом при использовании капиллярных или микронасадочных колонок; из-за утечки паров, вследствие негерметичности газовой схемы.

Чтобы избежать этих потерь, следует:

- перед включением хроматографа проверять состояние резиновой пробки, закрывающей камеру испарителя и своевременно заменять ее;
- проверять и обеспечивать герметичность всей газовой схемы;
- использовать только хорошие микрошприцы, исключая-

\* Из микрошприцев на 5—10 мл, в которых рабочей емкостью является стекланный корпус, рекомендуется вынимать шток. Микрошприц на 1—5 мл, в которых рабочей емкостью является стальная игла, разбирать нельзя. Такие микрошприцы в неразобранном виде, но лишь с выдвинутым на всю шкалу штоком, подсоединяются к каучуковому патрубку водоструйного насоса «иглой вперед». При комнатной температуре на вакуумирование обычно затрачивается 1—2 мин. При использовании специального подогреваемого вакуумированного бокса продолжительность просушки можно сократить до 10—30 сек.

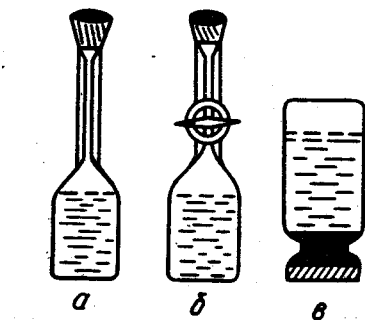


Рис. 83. Сосуды для хранения анализируемых образцов.

щие возможность проскока жидкости в зазоры между штоком и стенками корпуса под влиянием избыточного давления в камере испарителя (как правило, давление газа-носителя на входе в колонку не должно превышать 1—1,2 атм);

— критически оценивать возможности объективного отбора пробы и переноса ее тем или другим дозирующим инструментом в хроматограф без изменения состава. Наиболее трудными в этом отношении являются образцы с явно или неявно выраженными признаками гетерогенности. Бесперспективными представляются, например, попытки отбирать и дозировать с помощью микрошприца смеси жидкостей, выкипающих при температурах, лишь немного превышающих комнатную. В таких случаях следует прибегать к технике так называемого «head space» анализа (анализа паров над растворами [32]), особенно зарекомендовавшей себя при анализе микропримесей;

— по возможности, стандартизировать все операции, связанные с отбором пробы и переносом ее в хроматограф. В частности, вводить иглу микрошприца в камеру испарителя, производить выпуск пробы и выводить иглу микрошприца из камеры испарителя необходимо как можно быстрее, но без излишней суеты. Отклонение от установившегося ритма в чередовании этих стадий может привести не только к изменению абсолютной величины дозы, но, главное (из-за увеличенной продолжительности нахождения иглы микрошприца в камере испарителя), к нарушению соответствия между составом пара и жидкости. Для приобретения необходимых навыков следует попрактиковаться в дозировании искусственных 2—3-компонентных смесей с целью добиться регистрации воспроизводимых хроматограмм. При дозировании газообразных образцов с помощью газового крана-дозатора, воспроизводимость результатов анализа также заметным образом зависит от четкости и ритмичности операций, связанных с управлением работой газового крана;

— при использовании микропипетки употреблять стеклянные капилляры наименьшего сечения; следить, чтобы при отборе пробы жидкость не переполняла капилляр;

— при анализе на капиллярных или микронасадочных колонках смесей, выкипающих в широком интервале температур, использовать делитель потока (байпас) оптимальной конструкции, не вызывающей обогащения паров, поступающих в колонку, легколетучими или, наоборот, труднолетучими компонентами.\*

4. Изменение состава образца в результате какого-либо химического превращения (изомеризация, гидрирование-дегидрирование, взаимодействие с неподвижной фазой), частичного разложе-

\* Вероятность такого рода погрешностей обсуждается на примере анализа смеси парафинов с числом углеродных атомов  $C_6$ — $C_{20}$  в работе [33]; там же предлагается конструкция делителя потока, свободная от указанных недостатков.

ния или необратимой адсорбции компонентов пробы в испарителе газового хроматографа, в колонке или ячейке детектора.

Признаком этих нежелательных процессов, значительно осложняющих (а иногда даже исключаящих) проведение газохроматографического анализа является в первую очередь невоспроизводимость хроматограмм по форме, высоте (площади) и количеству регистрируемых пиков.

Замечено, например, что терпеновые углеводороды в значительной степени изомеризуются в колонке под влиянием активных центров розовых диатомитовых носителей (хромосорб Р, ИНЗ-600), способствующих также гидрированию ароматических углеводородов (бензол, толуол) при использовании в качестве газа-носителя водорода. Каталитически неустойчивые моноадкидгидразины разлагаются при контакте с медной поверхностью, но могут хроматографироваться на стальных колонках. Производные диазоуксусного эфира оказываются возможным анализировать только при использовании стеклянных колонок и техники «наколоночного» ввода с помощью стеклянной микропипетки. Органические кислоты почти нацело адсорбируются на поверхности алюминиевых и медных трубок, но свободно хроматографируются на стальных и стеклянных колонках.

Таким образом, изменение условий и инструментального оформления хроматографического анализа часто позволяет преодолевать встречающиеся трудности. При возникновении подозрений об изменении состава пробы в процессе хроматографирования следует ввести в навеску анализируемого образца инертный углеводород (внутренний стандарт), приготовить несколько разбавленных растворов этой смеси в подходящем растворителе и затем прохроматографировать их. Если отношения площадей пиков интересующего соединения (соединений) и стандарта будут оставаться постоянными, построение калибровочной кривой или определение поправочных множителей скомпенсирует возможные воспроизводимые потери.

Группа Б. 5. Отклонения от заданных условий выполнения анализа (флуктуации температуры испарителя и колонки во времени, нестабильный расход газа-носителя, невоспроизводимость температурной программы и т. п.) — в наименьшей степени влияют на результаты количественного анализа при использовании внутреннего стандарта. Подробнее об этом см. стр. 209 и сл.

6. Отклонения от заданного режима эксплуатации детектора (например, в случае ионизационно-пламенного детектора — изменение относительного расхода водорода, газа-носителя и воздуха или колебания атмосферного давления, оказывающие заметное влияние на работу ДИП; при работе с катарометром — загрязнение газа-носителя и колебания его расхода, отклонение сопротивления чувствительных элементов от номинала, отклонение температуры и тока моста детектора от заданных), а также временные помехи работе мостовой схемы или внезапные перегрузки

электрической сети (плохое заземление и т. п.). Обеспечение постоянства всех этих факторов в ходе выполнения количественного анализа — важное условие получения точных результатов.

7. Неконтролируемый выход за пределы линейного диапазона детектора. Экспериментальная проверка линейности работы детектора описана в работе 4 (см. стр. 238).

8. Значительный электрический шум или дрейф и возрастание фоновых сигналов, вызванные повышенным содержанием паров неподвижной жидкости в газе-носителе при работе вблизи максимально допустимой температуры колонки. Изменением условий хроматографического анализа и регистрации сигнала детектора необходимо обеспечить устойчивую нулевую линию на хроматограмме.

9. Постепенное «срабатывание» колонки и связанное с этим возможное изменение профиля хроматограммы, например, из-за частичного уноса жидкой неподвижной фазы и адсорбции компонентов пробы на твердом носителе (возникновение асимметрии пиков, ухудшение степени их разделения и т. п.). Как правило, хроматографические колонки работают весьма продолжительные периоды времени (в течение нескольких месяцев или даже лет) без ухудшения степени разделения или формы пиков. Однако случайные отклонения от допустимого режима использования (например, температурный перегрев) могут быстро вывести колонку из строя. Своевременная смена колонки — важное условие достижения точных результатов.

10. Искажение величины полезного сигнала детектора вторичным прибором (самописцем или интегратором). Следует периодически, руководствуясь инструкцией к самописцу или интегратору, проверять их работу по калиброванному источнику сигнала.

11. Пренебрежение ограничениями, существующими для выбранного метода проведения количественного анализа (принципиально различающихся для абсолютной калибровки, внутренней нормализации или внутреннего эталонирования, см. табл. 18).

Некоторые из перечисленных выше источников погрешностей (в первую очередь, все инструментальные, связанные с нарушениями или отклонениями от заданного режима работы газового хроматографа) не нуждаются в более подробных комментариях. Понятно, что чем большие требования предъявляются к точности результатов анализа, с тем большим вниманием следует относиться к выбору соответствующей аппаратуры (собственно газового хроматографа, пишущего потенциометра, интегратора и т. п.) и с тем большей тщательностью следует контролировать ее работу.

Однако, как правило, начинающие совершают грубые промахи еще на стадиях, предшествующих процессу разделения компонентов смеси в хроматографической колонке. Поэтому советуем еще раз внимательно ознакомиться с рекомендациями по устранению первых четырех из названных источников погрешностей

и неукоснительно эти рекомендации выполнять, тем более, что ошибки, связанные с возможным изменением состава при хранении, отборе пробы на анализ и при дозировании следует квалифицировать как ошибки случайные и, поэтому, наиболее опасные.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Предлагаемые практические работы в подавляющем большинстве рассчитаны на использование хроматографов «Цвет-1» и «Цвет-4», см. стр. 84 и 103. Однако можно применять и другие выпускаемые промышленностью или самодельные газовые хроматографы, не уступающие по своим возможностям рекомендуемым приборам.

Успешное выполнение любой практической работы предполагает обязательное предварительное усвоение теоретического материала в объеме программы лекционного курса по газовой хроматографии, ознакомление с аппаратурой и неукоснительное соблюдение правил ее эксплуатации. Лишь при выполнении этих условий студенты не выйдут за рамки отпущенного им лимита времени (4—6 ч на каждую работу), а к концу практикума смогут приобрести необходимые навыки по проведению типовых хроматографических анализов.

**Внимание!** Студентам разрешается приступать к той или иной практической работе лишь после согласования с преподавателем основных этапов ее выполнения, включая последовательность операций:

- по включению и выведению хроматографа на рабочий режим;
- по проведению собственно хроматографического анализа;
- по обработке полученных хроматограмм.

С полученными от лаборанта для выполнения той или иной работы инструментами и, особенно, с микрошприцами необходимо обращаться бережно. Приступая к выполнению лабораторных работ, внимательно познакомьтесь с инструкцией по их эксплуатации. Не забывайте промывать микрошприцы подходящим раство-

рителем и просушивать их в вакууме водоструйного наноса перед каждым очередным выпуском анализируемого образца. Пренебрежение этой процедурой может привести к значительному искажению результатов анализа.

Напомним, что при обработке хроматограмм все линейные отрезки измеряются метрической линейкой с четкой шкалой; необходимо оценивать их с точностью до десятых долей миллиметра. Точность и воспроизводимость измерений повышается при использовании специального шаблона, а также увеличительного стекла или измерительной лупы (спросить у лаборанта). Выполнение некоторых работ (№ 2, 4, 8—12) предполагает, кроме того, использование интеграторов. В лаборатории газовой хроматографии ЛГУ студентам может быть предложено использовать электронные интеграторы «УОЛ-2» (производства ВНИИКАнефтегаз) и «Спектр-4», а также некоторые импортные приборы: «Хромалог-2» (фирмы «Кент», Англия), «TR-2211 и 2213» (фирмы «Такеда Рикен», Япония).

О каждой выполненной лабораторной работе должен быть составлен отчет в рабочей тетради в соответствии с рекомендуемым планом (см. стр. 222). Вместе с отчетом преподавателю необходимо предъявлять итоговые хроматограммы. Хроматограмма должна рассматриваться как рабочий документ, на котором непосредственно во время работы студенты должны обязательно записывать все условия выполнения анализа\*, количество (дозу) и название анализируемого образца, отмечать момент впуска пробы и делать, кроме того, вспомогательные заметки, облегчающие расшифровку хроматограммы. Значения всех измеряемых или вычисляемых параметров хроматографических пиков рекомендуется также записывать непосредственно на хроматограмме, как показано, например, на рис. 84.

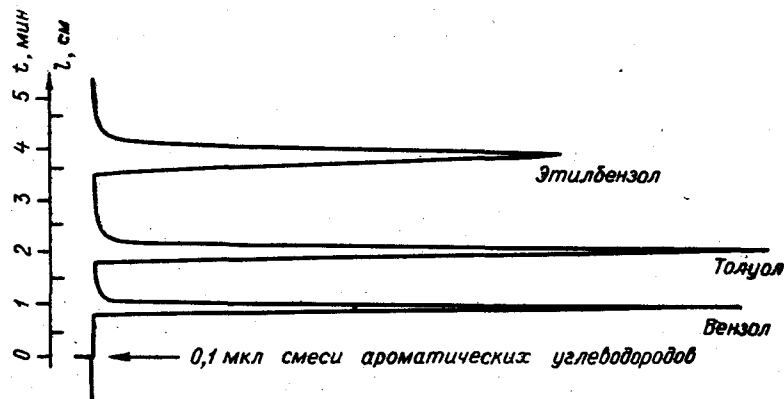
Последовательность выполнения лабораторных работ во время практикума определяется преподавателем и может отличаться от последовательности их номеров (ввиду этого, в описаниях некоторых лабораторных работ встречаются однотипные рекомендации и примечания).

Рекомендуемые в работах с использованием ионизационно-пламенного детектора расходы водорода и воздуха являются лишь ориентировочными. Поскольку экспериментальное определение оптимальных расходов этих газов обычно не встречается трудностей и требует очень небольших затрат времени (в частности, по методике, описанной в работе 3, вариант Б) целесообразно каждый раз при использовании ДИП устанавливать оптимальные расходы водорода и воздуха относительно заданного

\* Для унификации оформления записи условий хроматографического анализа полезно использовать специальные штампы, типа прилагаемых к хроматографам «Цвет».

расхода газа-носителя по своим собственным экспериментальным данным.

Необходимые хроматографические колонки в дальнейшем тексте для краткости обозначены буквенными индексами, расшифровка которых дана в табл. 19. В ряде случаев соблюдение рекомендаций относительно применения той или иной хроматографической колонки (неподвижной фазы) не является обязательным и, по согласованию с преподавателем, рекомендованная колонка (неподвижная фаза) может быть заменена на другую, обеспечивающую решение поставленной задачи. Следует, однако,



Хроматограф: Цвет-3  
Колонка: 1м × 3мм  
Неподвижная фаза: апиезон, 15 вес. %, на хромосорбенте, зернения 60-80 меш.  
Температура: колонки 90°C, испарителя 150°C.

Газ-носитель: азот 44 мл/мин  
ДИП, чувствительность 10<sup>-8</sup> а  
Расход: воздуха 300 мл/мин, водорода 30 мл/мин  
Скорость движения диаграммной бумаги 600 мм/ч

Рис. 84. Образец рабочей хроматограммы.

помнить, что замена колонок (неподвижных фаз), как правило, влечет за собой необходимость изменений условий хроматографирования.

Рекомендуемый план отчета о лабораторной работе:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание содержания работы и эксперимента.
4. Условия выполнения хроматографического анализа (с учетом возможных отклонений от рекомендованных).
5. Результаты анализа по форме, предложенной в руководстве (графики, таблицы и т. п.).
6. Выводы.

Перечень необходимых хроматографических колонок\*

| Индекс колонки                    | Длина колонки, м | Неподвижная фаза**              | Максимальная рабочая температура*, °C |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Насадочные колонки                |                  |                                 |                                       |
| А                                 | 1                | Сквалан                         | 150                                   |
| Б                                 | 1                | Апиезон                         | 250                                   |
| В                                 | 1                | Полиэтиленгликоль-15000         | 200                                   |
| Г                                 | 1                | Динилфталат                     | 150                                   |
| Д                                 | 2                | —, —                            |                                       |
| Е                                 | 3                | —, —                            |                                       |
| Ж                                 | 1                | Трикрезилфосфат                 |                                       |
| З                                 | 2                | —, —                            | 450                                   |
| И                                 | 3                | —, —                            |                                       |
| К                                 | 1                | Молекулярные сита <sup>4*</sup> |                                       |
| Капиллярные колонки <sup>5*</sup> |                  |                                 |                                       |
| Л                                 | 50               | Бутират триэтиленгликоля        | 150                                   |
| М                                 | 50               | Полифениловый эфир              | 200                                   |

\* Из числа прилагаемых к хроматографам «Цвет-1», «Цвет-3» и «Цвет-4» или специально изготовленных; материал — нержавеющая сталь или медь. Внутренний диаметр насадочных колонок определяется конструктивными особенностями прибора, обычно 3—4 мм; внутренний диаметр капиллярных колонок 0,25—0,35 мм.

2\* Для всех колонок, кроме К, Л и М в количестве 15% от массы твердого носителя — «Сферохрома-1», зернения 0,2—0,3 мм.

3\* Ориентировочно, при работе с катарометром; при использовании высокочувствительных ионизационных детекторов — на 50—100° ниже для всех неподвижных фаз, кроме молекулярных сит.

4\* NaX или CaA, зернения 0,3—0,5 мм.

5\* Достаточно располагать хотя бы одной капиллярной колонкой эффективностью не менее 30 000—50 000 т.т.

При составлении отчета продумайте ответы на все контрольные вопросы. Если Вы затрудняетесь ответить на какой-либо из них, проконсультируйтесь с преподавателем.

#### РАБОТА 1. НАНЕСЕНИЕ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ И ЗАПОЛНЕНИЕ КОЛОНКИ

Цель работы. Познакомить студентов с различными приемами нанесения неподвижной жидкой фазы на твердый носитель и техникой заполнения насадочной колонки.

*Твердый носитель «Сфехрохром-1» (или другой, по выбору преподавателя) зернения 0,15—0,20 или 0,20—0,25 мм.*

*Неподвижная жидкая фаза — трикрезилфосфат (ТКФ), динилфталат (ДНФ) или какая-либо другая, по выбору преподавателя.*

*Растворитель (для названных неподвижных фаз) — ацетон или серный эфир.*

*Весы технические.*

*Цилиндр мерный на 100 мл.*

*Воронка стеклянная или стакан на 100 мл.*

*Колба коническая или стакан на 100 мл.*

*Пипетки стеклянные, типа медицинских.*

*Чашка фарфоровая и шпатель.*

*Вентилятор или фен.*

*Стекланный фильтр № 3 диаметром 50—75 мм и высотой 130—150 мм.*

*Промывная склянка (склянка Тищенко).*

*Баллон со сжатым газом (азотом, аргонem или двуокисью углерода), оборудованный редуктором.*

*Сушильный шкаф.*

*Вибратор.*

*Набор стандартных сит.*

*Колонки хроматографические металлические длиной 1 или 2 м, диаметром 4 мм (с воронками для засыпания насадки, U-образные и/или спиралевидной формы).*

### Нанесение неподвижной жидкой фазы на твердый носитель.

**Вариант А.** По формуле  $V = \pi r^2 h$  определяют объем хроматографической колонки заданных размеров.

Через воронку порциями по 5—10 мл засыпают твердый носитель в предварительно взвешенный мерный цилиндр. При этом цилиндр следует время от времени слегка постукивать или ставить на работающий вибраторный столик для того, чтобы утрамбовать «Сфехрохром-1». Общий отмеряемый объем твердого носителя должен превышать на 20—25 % вычисленный свободный объем колонки. Определяют общую массу ( $g$ ) и насыпную плотность ( $g/cm^3$ ) твердого носителя, взятого для приготовления насадки.

В коническую колбу или стакан берут необходимую навеску неподвижной жидкой фазы (в количестве 15 % от массы твердого носителя). В этой же посуде приготавливают раствор неподвижной фазы в ацетоне или другом подходящем растворителе и выливают этот раствор на носитель, перенесенный в фарфоровую чашку. Объем приготовленного раствора неподвижной фазы должен несколько превышать объем твердого носителя, так чтобы при смешивании в фарфоровой чашке над поверхностью твердого носителя образовался жидкий слой высотой ~ 5 мм. Например, если взято 24 мл твердого носителя, то следует взять ~ 30 мл раствора неподвижной фазы.

Для испарения растворителя чашку помещают в вытяжной шкаф на расстояние 1—1,5 м от работающего вентилятора и, время от времени, осторожно, стараясь не дробить частиц твердого носителя, перемешивают содержимое чашки шпателем.

По испарении растворителя, когда приготовленная насадка станет легко сыпучей и по внешнему виду не будет отличаться от исходного твердого носителя (исчезнет запах растворителя), ее необходимо поместить для просушивания в термостат, нагретый до 70—100° С. После просушивания в термостате в течение 3—4 ч\* приготовленную насадку осторожно отсеивают на ситах от пыли и комков\*\* (диаметр отверстий сит определяется зернением исходного носителя) и заполняют ею хроматографическую колонку (см. ниже).

**Вариант Б** отличается от варианта А процедурой испарения растворителя и обеспечивает более равномерное нанесение пленки неподвижной жидкой фазы на зерна твердого носителя (достигается лучшая воспроизводимость при изготовлении новых партий насадок); позволяет использовать даже весьма хрупкие твердые носители (исключается их измельчение) и окисляющиеся на воздухе неподвижные фазы (исключается контакт неподвижной фазы с воздухом).

Стебель стекланный фильтра № 3 (под тягой) соединяют резиновыми шлангами (через промывную склянку с концентрированной серной кислотой) с редуктором баллона со сжатым газом.

Необходимое для приготовления насадки количество твердого носителя (см. вариант А) помещают в фильтр и осторожно (опасность выбрасывания!) начинают подавать газ, контролируя его расход по пузырькам, барботирующим через серную кислоту. Выливают на твердый носитель раствор неподвижной фазы в соответствующем растворителе (объем раствора должен на 20—25 % превышать взятый объем твердого носителя) и одновременно регулируют расход газа, стремясь обеспечить умеренное «кипение» частиц твердого носителя в растворе неподвижной фазы (опасность разбрызгивания и переброса!). При этом частицы твердого носителя, прилипающие к стенкам фильтра, могут быть сброшены вниз шпателем.

На испарение легкокипящего растворителя (эфира, ацетона) требуется не более 30 мин. При работе с более высококипящими растворителями (бензол, четыреххлористый углерод) для ускорения испарения фильтр обогревают электронагревателем для горячего фильтрования. По испарении растворителя приготовленную насадку досушивают в термостате и отсеивают от комков и пыли (см. вариант А).

**Заполнение U-образной колонки приготовленной насадкой.** Предварительно промытую органическими растворителями и высушенную колонку, пропустив через кольца штатива, ставят

\* Работа выполняется с перерывом. Освобождающееся время (в течение которого насадка просушивается) студенты используют для выполнения следующей работы.

\*\* Если твердый носитель не обладает достаточной механической прочностью, отсеивание приготовленной насадки проводить не рекомендуется.

вертикально на рабочую пластину вибратора. Накладными гайками закрепляют на концах колонки (и узловом клапане, в случае двухметровой колонки) металлические или пластмассовые воронки для засыпания насадки.

Включают вибратор и равными порциями начинают засыпать предварительно взвешенную насадку в колонку до полного ее наполнения. Заполненную колонку выдерживают на вибраторе не более 1—2 мин; в случае слишком плотной упаковки частиц при работе возникнет большой перепад давлений на входе в колонку и выходе из нее, что приведет к снижению эффективности разделения и создаст осложнения при дозировке образцов. Оставшуюся в воронках насадку и небольшое ее количество (по ~0,5 мл) из концов колонки (но не из узлового клапана!) осторожно ссыпают и по разности массы определяют точное количество насадки, засыпанной в колонку.

Узловой клапан колонки закрывают заглушкой, а концы колонки — маленькими пробочками (тампонами) из шнурового асбеста, стекловолокна или металлической сетки. Важно, чтобы после отсыпания насадки расстояние от границы слоя насадки до верхнего фланца колонки составляло не более 5 мм. Тампоны, предотвращающие высыпание насадки, должны быть поставлены «заподлицо» с фланцем колонки.

Свежезаполненная колонка должна пройти тренировку (кондиционирование, см. ниже).

**Заполнение спиральной колонки.** Один из концов промытой органическими растворителями и высушенной колонки закрывается тампоном из шнурового асбеста, стекловолокна или тонкой металлической сетки и подключается к водоструйному насосу. Колонка закрепляется в штативе таким образом, чтобы спиральные витки располагались горизонтально. К открытому концу колонки прикрепляют воронку для засыпания насадки. Создав разрежение, начинают осторожно присыпать отсеянную от пыли и комков насадку, одновременно постукивая по колонке деревянной палочкой\* для достижения более равномерного заполнения. О заполненности колонки судят по прекращению убыли насадки в воронке. Сняв воронку, закрывают открытый конец колонки тампоном, как описано выше.

Свежезаполненная спиралевидная колонка, так же как и U-образная колонка, нуждается в тренировке.

**Тренировка (кондиционирование) колонки\*\*.** Устанавливают

\* Конечно, можно воспользоваться и вибратором, но даже указанный прием является достаточно эффективным для обеспечения равномерности заполнения.

\*\* В программу практикума не входит и приводится здесь для ознакомления студентов с этой обязательной при самостоятельной работе процедурой. При возможности, после кондиционирования студентам поручается исследовать рабочие характеристики приготовленной колонки (см. работу 5, стр. 244).

свежезаполненную колонку в термостате хроматографа (не забывайте о прокладках!), не соединяя выход из колонки с детектором, и в течение 3—4 ч продувают колонку азотом, пропуская его со скоростью 80—100 мл/мин при температуре на ~20 град выше максимально допустимой рабочей температуры для выбранной неподвижной фазы (в частности, колонки с дионилфталатом или трикрезилфосфатом тренируют при 160—170°С). Затем охлаждают термостат до комнатной температуры, соединяют выход из колонки с детектором (не забудьте поставить прокладки!) и проверяют герметичность газовой линии прибора.

Убедившись в герметичности газовой линии, можно приступать к выполнению хроматографического анализа.

**Расчет.** Толщину пленки неподвижной жидкой фазы на зернах твердого носителя  $\delta$ , вычисляют по формуле

$$\delta = \frac{m_{н.ф.}}{d m_{нас} S_{уд}},$$

где  $m_{н.ф.}$  — масса неподвижной фазы, г;  $m_{нас}$  — масса насадки, г;  $d$  — плотность\* неподвижной жидкой фазы, г/см<sup>3</sup>;  $S$  — удельная поверхность\*\* твердого носителя, см<sup>2</sup>/г.

#### Контрольные вопросы

1. Какова насыпная масса твердого носителя «Сфорохрома-1»?
2. Почему для приготовления насадки берут твердый носитель в объеме, несколько превышающем рассчитанный объем колонки?
3. Почему при приготовлении насадки по варианту Б в стеклянный фильтр сначала помещают твердый носитель, задают ток инертного газа (азота), обеспечивающий спокойное «кипение» твердого носителя, и уже затем выливают на носитель раствор неподвижной жидкой фазы? Какие осложнения могут возникнуть при ином порядке операций?
4. Какие иные способы нанесения неподвижной фазы на твердый носитель Вы знаете или можете предложить?
5. В каких случаях необходимо просеивать приготовленную насадку перед заполнением хроматографической колонки?
6. Зачем проводится тренировка приготовленной колонки? Почему при тренировке колонку не рекомендуется подсоединять к детектору?

#### РАБОТА 2. ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КАТАРОМЕТРА ОТ ТОКА МОСТА И СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

**Цель работы.** Проследить изменение сигнала катарометра на заданное стандартное количество анализируемого вещества при изменении тока моста и скорости газа-носителя.

Катарометр является типичным концентрационным детектором и поэтому его сигнал существенно зависит от скорости газа-

\* Плотность дионилфталата принимается равной 0,97, трикрезилфосфата 1,17 г/см<sup>3</sup>.

\*\* Удельная поверхность «Сфорохрома-1» принимается равной 5 м<sup>2</sup>/г.



носителя (см. стр. 34). Другой причиной наблюдаемой зависимости чувствительности катарометра от скорости газа-носителя является нарушение условий теплообмена в ячейке детектора (изменение расхода газа-носителя приводит к изменению температуры и, следовательно, к изменению электрического сопротивления чувствительных элементов).

При постоянной скорости газа-носителя сигнал (отклик) катарометра на стандартное количество анализируемого вещества определяется, прежде всего, разностью теплопроводностей газовых потоков в сравнительной и измерительной ячейках детектора и перегревом его чувствительных элементов относительно корпуса. Температура чувствительных элементов возрастает с увеличением подаваемой на них электрической нагрузки (тока моста).

В практической работе важно помнить, что обуславливая увеличение чувствительности детектирования, повышение тока моста приводит, вместе с тем, к сокращению срока жизни чувствительных элементов и может вызвать преждевременный выход их из строя (перегорание). Поэтому при выборе тока моста катарометра нельзя превышать предельно допустимые значения, устанавливаемые заводом-изготовителем для разных газов-носителей и рабочих температур (соответствующие таблицы приводятся в инструкциях к приборам, см. также стр. 94). В общем виде зависимость между током моста, сигналом детектора и сроком жизни чувствительных элементов можно выразить следующим образом (рис. 85).

Скорость газа-носителя и величина тока моста являются наиболее легко и часто изменяемыми экспериментальными параметрами, существенно влияющими на чувствительность катарометра. Это обстоятельство всегда следует иметь в виду при проведении количественного газо-хроматографического анализа, в особенности методом абсолютной калибровки.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

**Хроматограф «Цвет-1».**

**Колонка Е или И** (см. табл. 19, стр. 223).

**Детектор** катарометр, ток моста при выполнении различных этапов работы устанавливается в пределах от 100 до 350 мА; множитель шкалы — от 1:1 до 1:30, соответственно.

**Температура** термостата и испарителя — комнатная (вентилятор термостата и нагревательные элементы не включают).

**Газ-носитель** гелий; при выполнении различных этапов работы скорость его протекания через колонку и детектор устанавливают в пределах от 10 до 100 мл/мин.

**Скорость движения диаграммной ленты** 1800—5400 мм/ч.

**Объекты хроматографирования.** Бытовой газ (метан) или, по согласованию с преподавателем, азот из баллона или газометра.

**Дозирование** осуществляется газовым краном-дозатором, размер дозы ~ 0,2 см<sup>3</sup>.

**Выполнение работы.** Устанавливают в термостате прибора полученную от лаборанта хроматографическую колонку, проверяют и обеспечивают герметичность газовой линии.

**Внимание!** При выполнении данной работы предъявляются повышенные требования к герметичности газового крана-дозатора и всех остальных газовых линий.

#### 1. Определение зависимости чувствительности катарометра от скорости газа-носителя

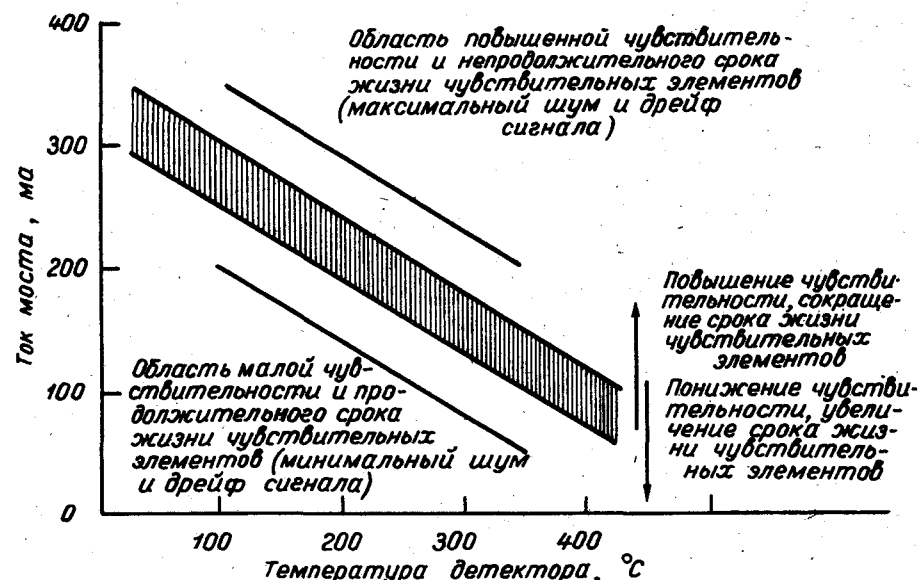


Рис. 85. Зависимость между сигналом катарометра, величиной тока моста и сроком жизни чувствительных элементов детектора (газ-носитель — гелий)

Штриховкой обозначена область обычных рабочих условий.

при заданной величине тока моста (200 мА). Убедившись в герметичности крана-дозатора и остальной газовой схемы хроматографа, приступают к калибровке колонки, т. е. получению данных, необходимых для построения графика зависимости между давлением гелия на входе в колонку и скоростью протекания его через колонку (см. стр. 101). График позволит сэкономить значительное время при дальнейшем выполнении работы. Калибровку (для экономии времени) можно проводить при включенном токе моста катарометра 200 мА.

Закончив калибровку колонки и построив график «давление — расход», задают скорость протекания гелия через колонку около

10 мл/мин и ожидают стабилизации расхода газа. Включают самописец, устанавливают рекомендованную скорость движения диаграммной ленты и по исчезновению дрейфа нулевой линии судят о выходе хроматографа на рабочий режим.

Производят пробный впуск бытового газа (метана) или азота — на хроматограмме должен зарегистрироваться пик, по высоте достигающий 70—90% шкалы пишущего потенциометра. При необходимости (зашкаленный или слишком малый пик) изменяют соответствующим образом множитель шкалы или размер дозы. В выбранных условиях проводят еще, по меньшей мере два — три анализа, стремясь к получению воспроизводимых результатов; при отсутствии воспроизводимости — обратиться к преподавателю!

Затем увеличивают скорость газа-носителя примерно на 10 мл/мин, дожидаются исчезновения дрейфа базовой линии, корректируют ее положение на диаграммной бумаге (т. е. сдвигают перо на 5-е — 10-е деление шкалы) и вновь несколько раз (не менее трех) записывают пик бытового газа (метана) или азота, отмечая на хроматограмме точное значение скорости газа-носителя, при которой производится анализ.

Получив воспроизводимые результаты, переходят к хроматографированию при следующей скорости газа-носителя ( $\sim 30$  мл/мин) и так далее, вплоть до расхода газа 100 мл/мин.

Для достижения большей точности при графической обработке регистрируемых хроматограмм желательно, чтобы высота пика  $h$  превышала его ширину  $\omega$  в 3—5 раз. Для соблюдения этого условия в ходе работы может возникнуть необходимость изменить скорость движения диаграммной ленты, а также чувствительность регистрации сигнала детектора\*. Их новые значения обязательно отмечают на диаграммной ленте и записывают в рабочем журнале.

Закончив намеченный цикл анализов, увеличивают ток моста катарометра до 300 мА, снижают скорость газа-носителя до  $\sim 10$  мл/мин, и, дождавшись воспроизведения устойчивой нулевой линии на ленте самописца, проводят аналогичный цикл анализов.\*\*

2. Определение зависимости сигнала катарометра от тока моста для заданной скорости газа-носителя ( $\sim 30$  мл/мин). Устанавливают ток моста катарометра  $\sim 100$  мА и дожидаются исчезновения дрейфа нулевой линии, после чего производят пробный впуск пробы бытового газа

\* При использовании электронных интеграторов, измеряющих непосредственно сигнал детектора, заниматься подобными переключениями нет необходимости. Скорость движения диаграммной ленты устанавливается минимальной; по согласованию с преподавателем, пишущий потенциометр вообще может быть отключен.

\*\* По согласованию с преподавателем, на этом экспериментальной часть работы может быть закончена. В таком случае выключают хроматограф, срезают диаграммную ленту и приступают к обработке результатов (см. стр. 231).

(метана) или азота. При последующем дозировании подбирают такую чувствительность регистрации сигнала катарометра и скорость движения диаграммной ленты, чтобы на хроматограмме зарегистрировался пик с высотой не менее 50% шкалы потенциометра и с отношением высоты к основанию в пределах от 3 до 5.\* При выбранных условиях работы записывают не менее трех хроматограмм с целью убедиться в воспроизводимости результатов эксперимента (при отсутствии воспроизводимости — обратиться к преподавателю!).

Затем увеличивают ток моста до  $\sim 150$  мА, дожидаются исчезновения дрейфа нулевой линии, корректируют ее положение на диаграммной ленте и вновь несколько раз (не менее трех) записывают пик бытового газа (метана) или азота. Получив воспроизводимые результаты, переходят к хроматографированию при следующем по величине токе моста ( $\sim 200$  мА) и так далее, вплоть до достижения предельно допустимого его значения 350 мА, последовательно заглубляя чувствительность регистрации при возможном зашкаливании пиков.

В ходе выполнения работы необходимо контролировать постоянство заданной вначале скорости газа-носителя и отмечать точное ее значение, а также точные значения величин периодически изменяемых тока моста и других параметров опыта непосредственно на диаграммной ленте и записывать их в рабочем журнале.

Закончив намеченный цикл анализов, увеличивают скорость газа-носителя до 50—70 мл/мин, снижают ток моста до  $\sim 100$  мА, дожидаются стабилизации нулевой линии и проводят аналогичный цикл анализов.

Закончив экспериментальную программу работы, выключают хроматограф и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** Измеренные (интегратором или вручную, например, умножением высоты пика на его полуширину, см. стр. 180 и сл.) площади пиков метана или азота приводят к единой шкале чувствительности регистрации сигнала детектора\*\* в пределах каждой серии анализов.

Усредняют найденные площади пиков для каждой из использованных скоростей газа-носителя и для каждой величины тока моста и выражают их в процентах от максимальной зарегистрированной величины сигнала (площади пика).

Зависимости величины отклика катарометра на стандартное количество вещества при различных скоростях газа-носителя и величинах тока моста выражают в графической форме, откладывая по оси ординат величину относительного сигнала детектора

\* О погрешностях измерения площади пика, см. стр. 186 и сл.; 196 и сл.

\*\* Если сигнал детектора измерялся интегратором, подключенным непосредственно к блоку детектора, эту операцию опускают.

(площадь пика) в процентах от максимального значения, а по оси абсцисс — в первом случае — скорость течения в мл/мин и, во втором случае, — величину тока моста в мА.

### Контрольные вопросы

1. Какие другие количественные параметры хроматограмм, кроме площадей пиков, можно было бы измерять при выполнении данной работы? Можно ли было, например, измерять высоты хроматографических пиков?
2. От каких других факторов, кроме скорости газа-носителя, зависит чувствительность катарометра? Чем определяется более длительное (в сравнении с ионизационно-пламенным детектором) время выхода катарометра на рабочий режим?
3. Какие типы рабочих ячеек катарометра Вы знаете? Охарактеризуйте их достоинства и недостатки.
4. Как Вы понимаете термины «поточный» и «концентрационный» детекторы, «двухплечевой» и «четырёхплечевой» катарометры?
5. Какие газы-носители обычно являются более предпочтительными при работе с катарометрами и почему? Какой газ-носитель Вы предложили бы использовать для определения небольших количеств: окиси углерода в водороде, кислорода в углекислом газе, углекислого газа в азоте, азота в метане, водорода в азоте?

### РАБОТА 3. ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИОНИЗАЦИОННО-ПЛАМЕННОГО ДЕТЕКТОРА ОТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ РАСХОДОВ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ, ВОДОРОДА И ВОЗДУХА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАБОТЫ)

**Цель работы.** Научить студентов различным экспериментальным приемам определения оптимальных условий работы ионизационно-пламенного детектора.

Известно, что максимальная чувствительность и линейность показаний ДИП проявляются лишь при правильно выбранном соотношении расходов воздуха, водорода и газа-носителя. Последовательное увеличение расхода воздуха от нескольких десятков до сотен мл/мин при каком-либо постоянном соотношении скоростей водорода и газа-носителя приводит сначала к резкому, а затем к более плавному увеличению чувствительности детектора. Как правило, разумно устанавливать расход воздуха в пределах 300—450 мл/мин.

Оптимальные соотношения расходов водорода и газа-носителя при заданном расходе воздуха являются более критическими и в большей мере зависят от внутреннего диаметра колонки и сопла горелки детектора, а также от конфигурации и взаимного расположения электродов в ячейке детектора. В литературе чаще всего рекомендуется поддерживать расходы газа-носителя, водорода и воздуха в соотношении  $\sim 1:1:10$ , например 30:30:300 мл/мин, соответственно. Однако эту рекомендацию следует рассматривать как ориентировочную.

Целесообразно устанавливать такую скорость газа-носителя, которая обеспечивает максимальную эффективность разделения,

т. е. минимальное значение ВЭТТ (для насадочных колонок в пределах 30—50 мл/мин). Однако в целях сокращения продолжительности анализа иногда увеличивают расход газа-носителя вплоть до 80—100 мл/мин.

Каждой конкретной скорости газа-носителя в этом диапазоне соответствует оптимальная подача водорода в ячейку детектора, причем даже небольшие (в пределах  $\pm 5$  мл/мин) отклонения от оптимальной скорости расходов водорода приводят к значительному снижению чувствительности ДИП (на 10—25% и более).

Для обеспечения максимальной чувствительности и точности следует проводить предварительное экспериментальное определение оптимального соотношения расходов газа-носителя и водорода применительно к типам используемых колонок (насадочных, микронасадочных, капиллярных).

Предлагаемая в двух вариантах практическая работа иллюстрирует технику подобной калибровки ДИП хроматографа «Цвет-1» с насадочной колонкой.

### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф\* «Цвет-1».

Колонка Е или И (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор ионизационно-пламенный, входное сопротивление  $10^7$  ом (для варианта А) и  $10^9$  ом (для варианта Б); множитель шкалы (пределы измерения) изменяют в ходе работы от 1:100 до 1:10.

Расходы газа-носителя, водорода и воздуха изменяют в ходе выполнения работы: для газа-носителя 15—60 мл/мин; для водорода 15—60 мл/мин; для воздуха 150—600 мл/мин.

Температура термостата комнатная (вариант А); 100°С (вариант Б).

Температура испарителя комнатная.

Скорость движения диаграммной ленты 240 или 180 мм/ч.

Объект хроматографирования. Искусственная смесь азота и метана\*\* в соотношении 10:1 (5:1).

Дозирование осуществляется газовым краном-дозатором, размер дозы\*\*\* 0,1—0,5 см<sup>3</sup>.

**Внимание!** Успешное выполнение данной работы возможно лишь при полной герметичности газовых магистралей в блоке подготовки газов и в термостате хроматографа, а также при полной герметичности газового крана-дозатора.

**Выполнение работы.** Вариант А. Определение оптимального отношения потоков газа-носителя и водорода при заданном расходе воздуха. Пользуясь

\* Для удобства выполнения эксперимента на водородной линии хроматографа устанавливают дополнительный образцовый манометр.

\*\* Или бытового газа. Смесь готовится заранее и хранится в стальном баллоне под давлением.

\*\*\* Размер дозы определяется заданным соотношением азота и метана в их смеси.

графиком «давление — расход»\*, задают скорость газа-носителя через колонку 40 мл/мин и подают в ячейку ДИП водород со скоростью 50 мл/мин, воздух — 400 мл/мин.

Спустя 1—2 мин поджигают пламя, включают пишущий потенциометр, регулируют положение пера на диаграммной ленте и выжидают несколько минут до воспроизведения ровной нулевой линии.

С помощью газового крана-дозатора вводят в хроматограф смесь бытового газа (метана) и азота и получают 2—3 пробные хроматограммы. При этом чувствительность регистрации подбирают таким образом, чтобы высота пика составляла 50—70% ширины диаграммной ленты\*\*. Для обеспечения лучшей воспроизводимости петлю (дозу) газового крана промывают каждый раз одинаковым количеством рабочей газовой смеси (через дозирующую трубку достаточно пропускать 10—15 мл газовой смеси, контроль по мыльно-пенному измерителю).

Затем снижают скорость водорода до 45 мл/мин и повторяют цикл дозирования стандартного количества смеси бытового газа (метана) и азота\*\*\*. В дальнейшем, после выполнения очередного цикла операций, каждый раз снижают скорость подачи водорода на 5 мл/мин (и так до тех пор, пока не погаснет пламя в ячейке детектора). При таком порядке выполнения работы пики метана на хроматограмме со снижением подачи водорода будут вначале возрастать, а затем уменьшаться.

Для того чтобы выявить оптимальную скорость водорода более строго, полезно повторить хроматографирование, изменяя скорость подачи водорода в детектор в обратном порядке, т. е. последовательно увеличивая ее от минимальной, обеспечивающей горение, до 40—50 мл/мин. При этом вблизи предполагаемого оптимального расхода водорода подачу его следует изменять на очень небольшую величину (~2 деления по шкале образцового манометра).

Аналогичным образом находят\*\*\*\* оптимальные расходы водорода при скоростях газа-носителя ~15 и 60 мл/мин, начиная хроматографирование стандартного количества газовой смеси при

\* Графики составляются лаборантом заранее; для газа-носителя — применительно к устанавливаемой в приборе хроматографической колонке.

\*\* Если это условие будет выполнено, при дальнейшем хроматографировании того же количества газовой смеси при меньших расходах водорода, очевидно, не потребуется изменять чувствительность регистрации.

\*\*\* Цикл включает 2—3-кратное дозирование стандартного количества данной газовой смеси, причем последующий ввод ее в хроматограф производят только после регистрации на хроматограмме пика метана от предыдущего ввода. Для экономии времени, по согласованию с преподавателем, можно ограничиться двух-однократным дозированием стандартного количества искусственной газовой смеси.

\*\*\*\* По согласованию с преподавателем.

исходной подаче водорода в ячейку ДИП 30 и 70 мл/мин, соответственно.

На основании полученных экспериментальных данных строят единый график в координатах: по оси абсцисс — расход водорода (мл/мин) по оси ординат — высота пиков\* метана (в % от максимальной\*\*), отвечающей оптимальному соотношению расходов газа-носителя и водорода). Построенный график наглядно иллюстрирует влияние соотношения расходов газа-носителя и водорода на чувствительность ДИП для каждой из трех испытанных скоростей газа-носителя.

Определение влияния расхода воздуха на чувствительность ионизационно-пламенного детектора при заданном соотношении потоков газа-носителя и водорода. Измерения проводят при одном из двух заданных оптимальных соотношений, например, при 15 мл/мин азота и 17,5 мл/мин водорода или при 60 мл/мин азота и 30 мл/мин водорода, соответственно.\*\*\* В каждом из этих режимов циклическое хроматографирование смеси бытового газа (метана) и азота начинают при расходе воздуха ~150 мл/мин. Чувствительность регистрации подбирают таким образом, чтобы высота пика метана на хроматограмме составляла 50—70% ширины диаграммной ленты. Затем повторяют циклы хроматографирования, постепенно увеличивая подачу воздуха каждый раз еще на 50 мл/мин, вплоть до достижения расхода воздуха 600 мл/мин.\*\*\*\*

Полученные экспериментальные данные оформляют в графической форме, откладывая по оси абсцисс скорость воздуха (в мл/мин), а по оси ординат — высоту пиков метана (в % от максимальных значений, полученных в опыте) — с учетом масштаба переключения чувствительности.

Вариант Б отличается от варианта А тем, что не требует последовательного хроматографирования стандартного количества образцов при различных соотношениях газа-носителя и водорода, поступающих в ячейку ДИП.

1. Определение оптимального отношения потоков газа-носителя и водорода при заданном расходе воздуха. Задав какую-либо из рекомендованных преподавателем скоростей газа-носителя через колонку (например,

\* Если проводилось 2—3-кратное дозирование стандартного количества газовой смеси бытового газа (метана) и азота, то предварительно находят усредненное значение высоты пика метана для каждого расхода водорода.

\*\* С учетом возможной записи пиков метана при различной чувствительности регистрации сигнала детектора.

\*\*\* Указанные оптимальные соотношения азота и водорода условны. Следует ориентироваться на собственные экспериментальные данные.

\*\*\*\* В процессе работы, возможно, придется загроублять чувствительность регистрации сигнала детектора.

40 или 60 мл/мин), разогревают термостат хроматографа до  $\sim 100^\circ\text{C}$  для увеличения концентрации паров неподвижной фазы в потоке газа-носителя. Далее подают в ячейку ДИП воздух со скоростью 350 мл/мин и водород, расход которого вначале устанавливают в отношении 1:1 к расходу газа-носителя. Спустя 1—2 мин поджигают пламя, включают пишущий потенциометр и, подбирая соответствующую чувствительность регистрации фонового сигнала, выводят перо на уровень 30—50% ширины диаграммной ленты. Выжидают несколько минут до воспроизведения устойчивой базовой линии и увеличивают подачу водорода в ячейку ДИП до зашкаливания пера самописца.

Затем начинают медленно и по возможности равномерно снижать расход водорода вплоть до затухания пламени. Перо самописца должно при этом начать более или менее плавное «сползание» влево, однако при приближении к оптимальному для данной скорости газа-носителя расходу водорода направление движения пера изменится на обратное (слева направо) и, по прохождении максимума, вновь изменит направление своего движения.

В итоге на диаграммной ленте должна записаться кривая с пологими ветвями, разделенными максимумом. Давление водорода в линии в момент прохождения пером самописца максимума и будет обеспечивать оптимальный расход его для заданной скорости газа-носителя. Поэтому в ходе выполнения эксперимента следует заметить это оптимальное давление водорода и записать его.

С целью исключения случайного промаха и достижения большей точности измерения вновь задают расход водорода, соотносимый с расходом газа-носителя, поджигают пламя и повторяют описанную процедуру. Причем при повторении целесообразно после поджигания пламени установить давление водорода, отвечающее только что зарегистрированному максимуму, и плавно изменять его в небольших пределах в большую и меньшую стороны.

Эксперимент может быть выполнен иначе. После установления рекомендованных расходов газа-носителя, водорода и воздуха, поджигания пламени, выведения пера на уровень 30—50% ширины диаграммной ленты и воспроизведения устойчивой базовой линии фонового сигнала начинают снижать расход водорода не плавно и непрерывно, а порциями так, чтобы стрелка образцового манометра перемещалась каждый раз примерно на 2—3 деления. После каждого снижения подачи водорода выжидают 3—4 мин, наблюдая за постоянством смещенного уровня фонового сигнала (ступеньки на хроматограмме). Так же как и при плавном изменении расхода водорода перо самописца вначале должно двигаться влево, затем вправо и вновь влево. В ходе работы рекомендуется записывать прямо на диаграммной ленте против каждого нового уровня положения пера устанавливающееся давление водорода в линии, считываемое с образцового манометра. Сдвиги

уровней фонового сигнала при изменении порциями скорости водорода, вначале значительные, при приближении к области оптимального расхода водорода, начнут затухать. Соответственно следует уменьшать размер каждой последующей порции.

В итоге на диаграммной ленте должна записаться ступенчатая кривая, по которой легко определить оптимальный расход водорода, соответствующий заданной скорости газа-носителя. Очевидно, оптимальный расход обеспечивается давлением водорода в линии, при котором была зарегистрирована ступенька-вершина промежуточного максимума кривой.

Эта техника, хотя и требует несколько больших затрат времени, имеет некоторое преимущество перед ранее описанной, поскольку здесь исключаются случайные промахи, связанные с инерционностью работы регулятора давления.

Далее по построенному заранее графику «давление — расход» находят оптимальную скорость подачи водорода для заданной скорости газа-носителя. Сопоставляют полученные результаты с данными, полученными при выполнении работы по варианту А.

II. Определение влияния расхода воздуха на чувствительность ионизационно-пламенного детектора при заданном соотношении потоков газа-носителя и водорода. Как и при выполнении работы по варианту А, измерения проводят при одном из двух оптимальных заданных соотношений\*, например, 15 и 17,5 мл/мин (или 60 и 30 мл/мин) азота и водорода, соответственно.

Установив заданные скорости азота и водорода, подают воздух в ячейку ДИП с минимальной скоростью, обеспечивающей горение пламени, т. е.  $\sim 150$  мл/мин и поджигают пламя. Выводят перо самописца на отметку, близкую к 10% ширины диаграммной ленты и выжидают несколько минут до воспроизведения устойчивой линии фонового сигнала. Затем, руководствуясь графиком «давление — расход» начинают увеличивать подачу воздуха в ячейку ДИП порциями по 50 мл/мин. После каждого из очередных повышений расхода воздуха выжидают 1—2 мин, наблюдая за постоянством смещенного уровня фонового сигнала. При возможном его «зашкаливании» с помощью ручки «установка нуля» смещают перо самописца влево (но не загроубляют чувствительность регистрации). Значительное вначале повышение уровня фонового сигнала, обусловливаемое увеличением расхода воздуха, по мере приближения к максимальным расходам 500—600 мл/мин заметно затухает. Как и всегда при подобных измерениях, всю процедуру повторяют еще, по меньшей мере, дважды.

На основании полученных экспериментальных данных строят график в координатах: по оси абсцисс — расход воздуха

\* См. сноску\*\*\* на стр. 235.

(в мл/мин), по оси ординат — высота уровня фонового сигнала (в % от максимальной).

При аккуратном выполнении эксперимента по вариантам А и Б получают близкие результаты.

#### Контрольные вопросы

1. Как Вы представляете себе принцип работы ионизационно-пламенного детектора? К какому классу детекторов — потоковых или концентрационных относится ДИП?
2. В чем заключаются причины различной чувствительности ионизационно-пламенного детектора к анализируемым веществам?
3. Каков линейный диапазон отклика ионизационно-пламенного детектора на анализируемые вещества?
4. Какие методы проверки линейности показаний ионизационно-пламенного детектора Вам известны?
5. Какие вещества невозможно или нежелательно анализировать при использовании ионизационно-пламенного детектора?
6. Присутствие каких веществ (и в каких концентрациях) в анализируемом образце может вызвать искажение показаний ионизационно-пламенного детектора?
7. Каковы основные конструктивные различия ионизационно-пламенных детекторов в известных Вам хроматографах?
8. Сформулируйте кратко преимущества и недостатки ионизационно-пламенного детектора в сравнении с другими известными Вам детекторами.

#### РАБОТА 4. ПРОВЕРКА ЛИНЕЙНОСТИ РАБОТЫ ИОНИЗАЦИОННО-ПЛАМЕННОГО ДЕТЕКТОРА МЕТОДОМ СТАНДАРТНЫХ СМЕСЕЙ

**Цель работы.** Установить область линейности ДИП хроматографа «Цвет-1» методом стандартных смесей; ознакомить студентов с другими методами, предложенными для определения линейности детекторов газовых хроматографов.

Для проверки и установления области линейности сигнала детектора на анализируемое вещество предложено несколько методов. Некоторые из них, рассмотренные ниже, дают объективную характеристику линейности (или нелинейности) работы детектора, а также всей совокупности систем\*, обеспечивающих преобразование и регистрацию (запись на диаграммной ленте или интегрирование) сигнала детектирующего устройства при попадании в него анализируемого компонента.

1. Метод экспоненциально убывающей концентрации (метод Ловелока) заключается в пропускании через детектор непрерывного потока анализируемой смеси, в которой концентрация определяемого компонента убывает во времени

\* Существует ряд приемов экспериментальной проверки линейности работы только вспомогательных систем отдельно от детектора. Однако, как правило, отклонения от линейности вспомогательных систем находятся далеко за пределами линейного динамического диапазона самого детектора.

по экспоненциальному закону. Практически калибровка детектора осуществляется следующим образом.

Через сосуд точно известного объема  $V_0$ , снабженный приспособлением для непрерывного перемешивания, продувают с постоянной скоростью  $v_0$  газ-носитель, который затем поступает непосредственно в детектор, минуя колонку. В произвольный момент времени  $t$  в сосуд быстро вводят известное количество анализируемого вещества (газа)  $g_0$ , создавая начальную концентрацию анализируемого вещества  $c_0 = g_0/V_0$ . Если интенсивность перемешивания достаточно велика для того, чтобы при выбранном значении  $v_0$  в каждый момент времени считать концентрацию смеси одинаковой во всех точках объема  $V_0$ , то концентрация смеси  $c$ , уменьшается во времени по экспоненциальному закону:

$$c = c_0 e^{-\frac{v_0 t}{V_0}}$$

Для измерения линейности записывают показания детектора  $I$  во времени самопишущим потенциометром, а затем изображают полученную зависимость в координатах  $t - \lg I$ . Если при этом получается прямая линия, то детектор считается линейным. Величина концентрации или потока вещества, при которой начинаются отклонения сигнала детектора от линейного закона, обнаруживается по отклонению построенной на графике линии от прямой.

Такой метод позволяет определить линейность дифференциального детектора в процессе одного измерения и не требует калибровочных смесей известного состава. Методика измерения достаточно проста и обеспечивает получение точных результатов.

Ограничением метода является возможность использования его для проверки линейности детектора только по газам. При введении в поток газа-носителя порции жидкости трудно избежать конденсации ее паров в соединительных трубках, и поэтому этот метод применяют, главным образом, для определения границ линейного детектирования газообразных соединений.

2. Графический метод, оценивающий отклонение формы хроматографических пиков от гауссовой. Применим для определения границ линейного детектирования веществ любого агрегатного состояния, пики которых на хроматограмме отвечают гауссовым, т. е. подчиняются уравнению:

$$y = h e^{-\frac{\omega^2}{8\sigma^2}}, \quad (10)$$

где  $\omega$  — ширина пика на высоте  $h$ ;  $\sigma$  — стандартное отклонение. После логарифмирования уравнения (10) получаем:

$$\lg y = \lg h - \frac{2,3}{8} \frac{\omega^2}{\sigma^2}. \quad (11)$$

Для того чтобы проверить, находится ли максимум пика в линейной области детектирования, измеряют величину стандартного



отклонения и ширину пика на различных его высотах, из которых далее рассчитывают  $\lg y$ . Полученные величины  $\lg y$ , отвечающие различной ширине пика, откладывают на графике в координатах  $\lg y - \omega^2$ . Через отложенные точки можно провести прямую линию, если сигнал в максимуме пика находится в линейной области детектирования. Отклонение от прямой линии (в области малых значений  $\omega^2$ ) свидетельствует о том, что величина сигнала в максимуме пика вышла за пределы линейности детектора. В этом случае, продолжая прямой участок кривой до пересечения с осью ординат (т. е., экстраполируя на нулевую ширину пика, при  $\omega=0$ ,  $\lg y = \lg h$ ) можно определить, какую величину должен иметь сигнал в максимуме пика, если бы он находился в линейной области детектирования.

Графический метод довольно трудоемок, но кроме определения границ линейности детектора, позволяет без каких-либо дополнительных операций проводить количественный анализ с нелинейным детектором.

Если известно, что сигнал в максимуме пика находится в линейной области детектирования, то данный метод позволяет проверить, соответствует ли полученный на хроматограмме пик гауссовой кривой.

3. Метод абсолютной калибровки заключается в последовательном введении в хроматографическую колонку точно известных количеств вещества, газообразного, жидкого или твердого, для которого определяются границы линейности детектора. Полученные значения площадей или высот пиков\* для каждой из введенных проб откладываются в координатах сигнал детектора — количество вещества. Точка на кривой, в которой начинается отклонение от прямой зависимости, ограничивает линейную область детектора и соответствует предельно допустимой величине пробы, при которой сигнал детектора еще линеен.

Недостаток метода заключается в необходимости дозирования строго известных количеств (по массе или объему) интересующих соединений. Эту трудность позволяет преодолеть так называемый метод стандартных смесей.

4. Метод стандартных смесей состоит в построении зависимости между соотношением площадей или высот пиков двух или трех полностью разделяемых компонентов и их массовым соотношением в анализируемой смеси. Для построения такой зависимости анализируют искусственные смеси с различным содержанием компонентов, соотношения которых и величину вводимой в хроматограф дозы выбирают таким образом, чтобы

\* Измерять высоты можно только у симметричных пиков. В случае асимметричного пика высота возрастает непропорционально количеству вещества, поэтому даже для линейной области детектирования можно получить нелинейную зависимость.

высота меньшего пика находилась в заведомо линейной области и имела примерно одно и то же значение.

Границы линейного участка кривой характеризуют линейную область детектора. Метод весьма трудоемкий, но позволяет с достаточной точностью калибровать детектор по жидким веществам.

Ниже даются конкретные рекомендации по экспериментальной проверке линейности ДИП\* хроматографа «Цвет-1» с помощью метода стандартных смесей.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1».

Колонка Д или З (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор ионизационно-пламенный, чувствительность регистрации сигнала изменяется при хроматографировании в соответствии с рекомендациями табл. 20. Расход водорода и воздуха 40 и 400 мл/мин, соответственно.

Таблица 20

Рекомендуемые размеры доз и чувствительность регистрации сигнала детектора при анализе стандартных смесей в зависимости от их состава

| Смесь | Состав*, масс. % |        |         | Доза, мкл | Множитель шкалы при регистрации пика гексана** |
|-------|------------------|--------|---------|-----------|------------------------------------------------|
|       | гексан           | гептан | бензол  |           |                                                |
| 1     | 0,0183           | 89,5   | 10,4817 | ~2,0      | 1:30                                           |
| 2     | 0,156            | 90,0   | 9,844   | ~2,0      | 1:100                                          |
| 3     | 1,4              | 85,4   | 13,2    | ~2,0      | 1:10                                           |
| 4     | 12,3             | 76,3   | 11,4    | ~2,0      | 1:100                                          |
| 5     | 51,6             | 36,7   | 11,7    | ~1,5      | 1:100                                          |
| 6     | 82,6             | 3,6    | 13,8    | ~1,0      | 1:100                                          |

\* Приводится примерный состав одной из нескольких серий искусственных смесей, приготавливаемых в лаборатории заранее способом последовательного разбавления с последующим взвешиванием на аналитических весах.

\*\* Входное сопротивление при регистрации пика гексана в смесях 1 и 2 —  $10^9$  ом, в остальных смесях —  $10^7$  ом; регистрация пиков гептана и бензола при анализе всех смесей производится при входном сопротивлении  $10^7$  ом и множителе шкалы 1:100.

Температура термостата 70°, испарителя 100—125°С.

Газ-носитель азот, 50 мл/мин.

\* Если газовый поток из колонки, направляемый в ячейку ДИП, предварительно пропустить через измерительную камеру катарометра и укомплектовать хроматограф дополнительным самописцем, то можно одновременно проверить линейность работы и ДИП и катарометра.



Скорость движения диаграммной ленты 1800 мм/ч.

Объекты хроматографирования: а) 5—6 трехкомпонентных смесей гексана, гептана и бензола точно известного состава (см. табл. 20); б) смесь метана (или бытового газа) в азоте (1:100—200) или более концентрированная (1:5—10), используемая также при выполнении работы 3. (см. стр. 232).

Дозирование смесей жидких углеводородов осуществляется микрошприцем, размер дозы 1—2 мкл (см. табл. 20); смесь газов вводится в хроматограф через газовый кран-дозатор, объем дозы 0,1—0,3 см<sup>3</sup>.

**Выполнение работы.** I этап. Хроматографическую колонку\* устанавливают в термостате прибора, проверяют и обеспечивают герметичность газовой схемы и выводят хроматограф на заданный режим работы.

Убедившись в устойчивости нулевой линии при наибольшей требуемой чувствительности, записывают первую (пробную) хроматограмму стандартной смеси № 1, ориентируясь при дозировке и изменении чувствительности регистрации сигнала детектора на рекомендации табл. 20. Пики каждого компонента смеси на хроматограмме должны быть по возможности больших размеров (однако незашкаленными), что улучшает точность и воспроизводимость результатов при последующей графической обработке хроматограмм. При необходимости следует повторить анализ, скорректировав соответствующим образом чувствительность регистрации сигнала или размер дозы.

Получив удобную для измерения площадей пиков хроматограмму, воспроизводят ее еще 2—4 раза (не забывают записывать на хроматограмме размер дозы и чувствительность регистрации каждого пика!).

Аналогичным образом поступают при хроматографировании каждой из остальных стандартных смесей гексана, гептана и бензола.

Выполнив намеченный цикл анализов стандартных смесей, составляющий I этап данной работы, не выключая хроматограф и не изменяя условий его работы, переходят к выполнению II (вспомогательного) этапа.

II этап состоит в проверке и экспериментальном определении пересчетных множителей  $K_{шк}$ , определяющих отношение истинных значений шкал прибора при различных входных сопротивлениях\*\*.

$$K_{шк} = \frac{\text{Значение шкалы при } 10^9 \text{ ом}}{\text{Значение шкалы при } 10^7 \text{ ом}}.$$

\* Вначале колонка должна быть прокалбрована (см. стр. 101) с тем, чтобы можно было задавать требуемый расход газа-носителя по величине его давления на входе в колонку при заданной температуре. Калибровка колонки проводится либо лаборантом (заранее), либо непосредственно самими студентами, о чем они предупреждаются преподавателем.

\*\* Пересчетный множитель  $K_{шк}$ , измеренный при выпуске прибора, записан в паспорте прибора. Так как величины входных измерительных сопротивлений с течением времени могут несколько изменяться, следует периодически (2 раза в год) проверять  $K_{шк}$ .

С этой целью, не изменяя режима работы хроматографа, с помощью газового крана-дозатора (он должен быть абсолютно герметичен) последовательно несколько раз (не менее 5—7) вводят в хроматограф смесь метана в азоте\*, регистрируя сигнал детектора сначала при входном сопротивлении  $10^7 \text{ ом}$  и множителе шкалы 1:1, а затем — при входном сопротивлении  $10^9 \text{ ом}$  и множителе шкалы 1:100.

При этом следует обратить особое внимание на воспроизводимость дозирования, чтобы при измерении  $K_{шк}$  ошибка, связанная с дозированием, была минимальной.

Величина  $K_{шк}$  определяется как отношение среднего арифметического значения высот или площадей пиков, записанных при входном сопротивлении  $10^9 \text{ ом}$ , к среднему арифметическому значению высот или площадей пиков, измеренных аналогично, при входном сопротивлении  $10^7 \text{ ом}$ . Найденное значение  $K_{шк}$  учитывается при обработке результатов I этапа работы.

Обработка результатов I этапа. На каждой хроматограмме каждой стандартной смеси измеряют площади и высоты (или только площади, или только высоты — по указанию преподавателя) пиков гексана  $S_{гекс}$  ( $h_{гекс}$ ), гептана  $S_{гепт}$  ( $h_{гепт}$ ) и бензола  $S_{бенз}$  ( $h_{бенз}$ ).

Далее приводят найденные величины площадей пиков гексана и гептана к шкале чувствительности регистрации пиков бензола, т. е. умножают или делят площади пиков гексана и гептана на соответствующие коэффициенты, отражающие различие использованных шкал прибора (см. табл. 20) с учетом экспериментально найденной при хроматографировании метана в азоте (II этап работы) величины множителя  $K_{шк}$ .

Вычисляют отношения  $S_{бенз}/S_{гекс}$  и  $S_{бенз}/S_{гепт}$  (или  $h_{бенз}/h_{гекс}$  и  $h_{бенз}/h_{гепт}$ ) по данным каждого отдельного опыта, а также усредненные значения для серии хроматограмм одной и той же смеси. Логарифмируют усредненные значения вычисленных отношений площадей и/или высот пиков. Полученные величины записывают в таблицу типа табл. 21, куда заносят также отношения заданных концентраций с компонентов смеси и логарифмы этих отношений.

На основании полученных экспериментальных данных строят график (графики), откладывая по оси абсцисс логарифмы отношений площадей или высот пиков, а по оси ординат — логарифмы отношения концентраций бензола и гексана и/или бензола и гептана и удостоверяются в линейности ДИП в диапазоне изу-

\* Необходимое разбавление определяется способом измерения сигнала детектора. При использовании интегратора, способного измерять непосредственно сигнал детектора, разбавление может быть небольшим. При графической обработке хроматограммы пики должны быть незашкаленными, поэтому требуется весьма значительное разбавление метана азотом (ориентировочно 1:100 или 1:200).

## Экспериментальные данные по проверке линейности ионизационно-пламенного детектора\*

| Смесь   | $\frac{c_{\text{бенз}}}{c_{\text{гекс}}}$ | $\lg \frac{c_{\text{бенз}}}{c_{\text{гекс}}}$ | $\frac{S_{\text{бенз}}}{S_{\text{гекс}}}$ | $\lg \frac{S_{\text{бенз}}}{S_{\text{гекс}}}$ |
|---------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1       |                                           |                                               |                                           |                                               |
| 2       |                                           |                                               |                                           |                                               |
| и т. д. |                                           |                                               |                                           |                                               |

\* Аналогично оформляются результаты хроматографирования смесей бензола и гептана.

ченных относительных концентраций компонентов стандартных смесей.

## Контрольные вопросы

1. С какой целью определяют линейный динамический диапазон детектора?
2. Каковы достоинства и недостатки каждого из рассмотренных методов проверки линейности детекторов? Какой из них количественно контролирует нелинейность детектора и обеспечивает возможность проведения количественного хроматографического анализа с нелинейным детектором без предварительной его калибровки?
3. Какие предосторожности следует соблюдать при выполнении всех стадий данной работы, чтобы избежать случайных ошибок в окончательных результатах?
4. Каковы линейные динамические диапазоны известных Вам детекторов?

### РАБОТА 5. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

**Цель работы.** Исследовать влияние скорости газа-носителя, изменяемой в широких пределах, на эффективность разделения компонентов бинарной смеси.

Хроматографируют искусственную смесь двух близкокипящих углеводородов при последовательном изменении скорости газа-носителя. На основании полученных данных определяют число теоретических тарелок — т. т. (по пику второго компонента для каждого из режимов хроматографического разделения), находят высоту эквивалентную теоретической тарелке ВЭТТ, строят график зависимости значения ВЭТТ от скорости газа-носителя и рассчитывают значения критериев разделения  $K_1$  компонентов анализируемой смеси.

Хроматограф «Цвет-1».

Колонка Г или Ж (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор ионизационно-пламенный, входное сопротивление  $10^7$  ом, множитель шкалы (предел измерения) 1:100. Расход водорода 20—50 мл/мин (подбирается оптимальный расход водорода для каждой скорости газа-носителя); расход воздуха 350 мл/мин.

Температура термостата 70°С, испарителя 100—125°С.

Газ-носитель азот, 80, 60, 50, 40, 30, 15 мл/мин.

Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Объект хроматографирования. Искусственная смесь циклогексан—бензол (1:1).

Дозирование осуществляется микрошприцем\*, размер дозы 0,8—1,0 мкл.

**Внимание!** Важными условиями выполнения данной работы является соблюдение постоянства размера дозы и обеспечение оптимальных условий работы ДИП на разных режимах хроматографирования.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора, создают давление газа-носителя на входе в колонку  $\sim 1$  атм, проверяют и обеспечивают герметичность газовой линии.

Затем приступают к калибровке колонки (см. стр. 101), строят график «расход — давление» в диапазоне рабочих скоростей газа-носителя 15—80 мл/мин. Закончив калибровку колонки, соединяют ее выходной конец с ячейкой ДИП и выводят хроматограф на заданный режим.

Хроматографирование бинарной смеси циклогексана и бензола начинают при наибольшей из заданных скоростей\*\* газа-носителя, т. е. при расходе азота  $\sim 80$  мл/мин.

Поскольку цель работы состоит в исследовании влияния скорости газа-носителя на эффективность работы хроматографической колонки, эксперимент должен выполняться таким образом, чтобы влияние всех других параметров опыта на ход и результаты анализа было исключено. Напомним, что чувствительность

\* Для успешного выполнения данной работы необходимо использовать микрошприцы на 1—5 мкл с рабочим объемом в игле, способные обеспечить предельно высокую воспроизводимость дозирования (допускается разброс не более 3—5 отн. % от выбранной величины дозы).

\*\* Эту и затем другие (меньшие) скорости газа-носителя можно задавать с некоторым отклонением, в диапазоне 5 мл/мин от заданных (реперных) значений. Важно, однако, знать, при какой именно скорости газа-носителя (с точностью до 1 мл/мин) проводится хроматографирование каждой дозы.

ДИП зависит от относительных расходов водорода и газа-носителя. Поэтому хроматографирование каждой дозы должно проводиться при оптимальном расходе этих газов, обеспечивающем максимальную чувствительность ДИП (см. работу 3, вариант Б).

Подобрав оптимальный для заданной скорости газа-носителя ( $\sim 80$  мл/мин) расход водорода, выводят перо самописца на уровень 5—10% шкалы самописца и убеждаются в устойчивости нулевой линии.

Вводят в испаритель хроматографа 0,8—1,0 мкл искусственной смеси углеводородов. Немедленно после впуска пробы переключают ручку «пределы измерения» («множитель шкалы») на панели блока управления в соседнее фиксированное положение и сразу же возвращают ее обратно, при этом на хроматограмме регистрируется так называемая стартовая отметка (ионизационно-пламенный детектор не чувствителен к впуску пробы!).

Высота пиков на первой хроматограмме, полученной при скорости газа-носителя  $\sim 80$  мл/мин, должна составлять 60—75% ширины диаграммной ленты. Следует по меньшей мере дважды убедиться в воспроизводимости результатов.

Если пики по высоте окажутся меньшими 60 или большими 75% ширины диаграммной ленты (что может произойти при неправильном дозировании) изменяют чувствительность регистрации или величину дозы.

Получив удовлетворительные результаты, приступают к хроматографированию искусственной смеси при следующей в заданном ряду скорости газа-носителя, т. е. при  $\sim 60$  мл/мин, сохраняя неизменными выбранными прежде чувствительность регистрации сигнала детектора и размер дозы, но изменив до оптимального по отношению к новой скорости газа-носителя, расход водорода.

Помните, что система регулирования скорости газа-носителя хроматографа «Цвет-1» обладает значительной инерционностью. Поэтому при переходе от  $\sim 80$  мл/мин на меньшие скорости газа-носителя каждый раз нужно контролировать показания образцового манометра непосредственно перед впуском дозы и после выхода из колонки второго компонента смеси. При необходимости следует соответствующим образом скорректировать расход газа-носителя поворотом ручки вентиля тонкой регулировки, но поворачивать ее нужно плавно и лишь на очень небольшой угол.

Система регулирования расхода водорода также обладает инерционностью, что обязательно нужно учитывать при выполнении данной работы.

Выполнив намеченный цикл хроматографических измерений, т. е. получив не меньше, чем по две воспроизводимых хроматограммы при каждой из рекомендованных скоростей газа-носителя (и оптимальных расходах водорода), выключают хроматограф, срезают диаграммную ленту и приступают к обработке результатов.

**Расчет.** Число т. т.  $N$  (по пику бензола) и ВЭТТ ( $H$ ) рассчитывают по формулам

$$N = 16 \left( \frac{l_R}{\omega_b} \right)^2 \text{ и } H = \frac{L}{N},$$

где  $l_R$  — расстояние на хроматограмме от стартовой отметки до вершины пика бензола, см;  $\omega_b$  — ширина пика при основании, см;  $L$  — длина колонки, см.

Используя полученные данные, строят график, откладывая по оси абсцисс скорость движения газа-носителя через колонку (мл/мин), а по оси ординат — усредненные значения ВЭТТ ( $H$ ). По графику находят оптимальную скорость газа-носителя, обеспечивающую наибольшую эффективность разделения.

Анализируя полученные хроматограммы, находят также значения критерия разделения  $K_1$  для каждого из режимов разделения по формуле

$$K_1 = \frac{\Delta l}{\omega_{b_1} + \omega_{b_2}},$$

где  $\Delta l$  — расстояние между вершинами пиков на хроматограмме, см; индексы 1 и 2 при символах  $\omega_b$  относятся к пикам циклогексана и бензола, соответственно.

Полученные данные оформляют в таблицу (см. табл. 22).

Таблица 22

Экспериментальные данные по изучению влияния скорости газа-носителя на эффективность работы хроматографической колонки

| Компоненты смеси*    | Скорость газа-носителя, мл/мин | $l_R$ , см | $\Delta l$ , см | $\omega_b$ , см | $N$ | $H$ | $K_1$ |
|----------------------|--------------------------------|------------|-----------------|-----------------|-----|-----|-------|
| Бензол (циклогексан) | 80                             |            |                 |                 |     |     |       |
| Средние значения     |                                |            |                 |                 |     |     |       |
| Бензол (циклогексан) | 60                             |            |                 |                 |     |     |       |
| Средние значения     |                                |            |                 |                 |     |     |       |

и т. д.

\* Расчет числа теоретических тарелок ведется по пику бензола, для расчета критерия  $K_1$  принимаются во внимание необходимые параметры пика циклогексана.

1. Какие иные способы расчета числа теоретических тарелок Вам известны? Каким образом связывается эффективность и разделяющая способность хроматографической колонки?

2. Проанализируйте полученный график зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя с помощью уравнения Ван-Деемтера.

3. Какие другие критерии хроматографического разделения Вам известны?

4. Постоянство каких именно параметров опыта необходимо соблюдать при выполнении данной работы и почему?

5. Какие преимущества открывает при выполнении данной работы использование ионизационно-пламенного детектора?

6. Каковы наиболее вероятные источники погрешностей в окончательных результатах выполненной Вами работы?

## РАБОТА 6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ПО ГРАФИКАМ УДЕРЖИВАНИЯ

**Цель работы.** Изучить хроматографическое поведение соединений, принадлежащих к различным гомологическим рядам, на колонках с неподвижными фазами различной полярности.

Хроматографируют смеси гомологов известного состава на двух колонках с различными неподвижными фазами в одинаковых условиях, определяют приведенные удерживаемые объемы (времена удерживания) каждого вещества и строят график зависимости между величинами параметров удерживания исследованных соединений на использованных неподвижных фазах. Получают семейство линий, позволяющих идентифицировать неизвестное вещество по параметрам его удерживания на тех же неподвижных фазах.

### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1».

Колонки (см. табл. 19, стр. 223), их температура и скорость газа-носителя (гелия, при работе с катарометром, или азота, при работе с ДИП) указаны ниже.

| Предлагаемые пары колонок | Температура термостата, °С | Скорость газа-носителя, мл/мин |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| А и В                     | 70                         | 50                             |
| Б и Г                     | 80                         | 60                             |
| Б и Ж                     | 80                         | 60                             |

Детектор катарометр, ток моста 200 мА, множитель шкалы 1:3; или ионизационно-пламенный, входное сопротивление  $10^7$  Ом, множитель шкалы (пределы измерения) 1:30 или 1:100. Расходы водорода и воздуха ~ 30 и ~ 300 мл/мин, соответственно.

Температура испарителя 150—175°С.

Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Объекты хроматографирования. 1. Искусственные смеси: 1) *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-нонан, *n*-октан; 2) бензол, толуол, этилбензол, *n*-пропилбензол;

3) спирты — метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый; 4) этил-, *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-пентилацетаты; 5) ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон. II. Идентифицируемые соединения: одно, два или три вещества, принадлежащие к исследованным гомологическим рядам (однозначное положительное решение) или не принадлежащие к ним (отрицательное решение).

Дозирование осуществляется микрошприцем, размеры дозы: 1—3 мкл искусственной смеси; 0,5—1,0 мкл идентифицируемых веществ.

**Внимание!** Важным условием успешного выполнения данной работы является соблюдение строгого постоянства скорости газа-носителя и температуры колонки.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку (обязательно запишите в рабочую тетрадь, какую неподвижную фазу она содержит!) устанавливают в термостате прибора, проверяют и обеспечивают (при выполнении данной работы это очень важно!) герметичность газовой схемы и затем, если предстоит работать с ионизационно-пламенным детектором, приступают к калибровке колонки (см. стр. 101).

Далее выводят прибор на рабочий режим и определяют время выхода воздуха (детектор — катарометр) или метана (ДИП), вводя их в колонку с помощью газового крана-дозатора или медицинского шприца. Эта операция в ходе выполнения данной работы выполняется периодически: перед выпуском первой дозы каждой анализируемой смеси, а также перед выпуском смесей идентифицируемых соединений и по окончании их хроматографирования.

Немедленно после введения воздуха или метана (в зависимости от используемого детектора), а при дальнейшей работе, — немедленно после выпуска дозы каждой анализируемой смеси, — необходимо переключить ручку «множитель шкалы» («пределы измерения») в соседнее положение и моментально вернуть ее на исходную позицию. Тем самым на хроматограмме регистрируется стартовая отметка\*, необходимая для последующей обработки хроматограмм.

Чувствительность регистрации сигнала детектора и размер дозы воздуха или метана подбираются такими, чтобы их пики не выходили за пределы диаграммной ленты, т. е. чтобы пики были незашкаленными. Иначе при определении расстояний на хроматограмме, соответствующих временам удерживания, могут возникнуть значительные погрешности.

Получив по меньшей мере две хроматограммы воздуха или метана с воспроизводимыми по времени удерживания пиками, переходят к хроматографированию эталонных смесей.

\* Если в качестве детектора используется катарометр, то, как правило, мгновенное изменение давления в газовой линии в момент выпуска образца вызывает отброс пера самописца и стартовая отметка фиксируется автоматически.

При последующих операциях следует с особым вниманием следить за чистотой используемого микрошприца. При переходе от смеси к смеси шприц нужно тщательно промывать растворителями (эфиром, ацетоном) и высушивать под вакуумом (водоструйный насос).

Каждую смесь хроматографируют 2—3 или большее количество раз, добиваясь получения воспроизводимых (по времени удерживания анализируемых соединений) хроматограмм. Не следует проявлять поспешность и дозировать образец, не убедившись в том, что из колонки вышли все компоненты предыдущей пробы (один из критериев этому — количество пиков на хроматограмме).

Рекомендованные размеры доз и чувствительность регистрации сигнала детектора должны обеспечить запись на хроматограмме пиков, по высоте занимающих 50—90% диаграммной ленты. Однако если по каким-либо причинам на хроматограмме будут записываться слишком малые или зашкаленные пики компонентов смесей, следует изменить соответствующим образом чувствительность регистрации или размер дозы.

Закончив хроматографирование эталонных смесей и еще раз получив хроматограмму метана или воздуха, приступают к анализу (в тех же условиях) соединений, которые предстоит идентифицировать. Анализ проводят с учетом всех отмеченных ранее рекомендаций и предосторожностей. (Не забывайте о необходимости периодического контроля температуры колонки и скорости газаносителя на протяжении всей работы!)

Получив воспроизводимые результаты\*, выключают хроматограф, охлаждают термостат и заменяют 1-ю колонку на 2-ю. Проверяют и обеспечивают герметичность газовой линии, включают хроматограф, если нужно, калибруют колонку и выводят прибор на прежний рабочий режим. Повторяют весь цикл измерений, уделяя особое внимание постоянству заданных параметров хроматографирования и получению воспроизводимых (по времени удерживания компонентов) хроматограмм с незашкаленными пиками.

**Обработка результатов.** На основании полученных данных для смесей известного состава строят график, откладывая по оси абсцисс логарифмы приведенных удерживаемых объемов (времен удерживания или расстояний на хроматограмме от пика воздуха до максимума пика вещества) исследованных соединений на колонке с неполярной (слабополярной) неподвижной фазой, а по оси

ординат — аналогичные показатели, характеризующие колонку с полярной неподвижной фазой\*.

С помощью построенного графика (графиков) проводят идентификацию проанализированных неизвестных соединений.

#### Контрольные вопросы

1. Почему в данной работе необходимо поддерживать строго постоянные условия хроматографического анализа?
2. Какие корреляции параметров хроматографического удерживания и других физико-химических констант могут быть использованы для идентификации неизвестных веществ?
3. Какие другие методы идентификации веществ по хроматографическим данным Вам известны?

#### РАБОТА 7. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ПО ОТНОСИТЕЛЬНОМУ ОТКЛИКУ КАТАРОМЕТРА И ИОНИЗАЦИОННО-ПЛАМЕННОГО ДЕТЕКТОРА

**Цель работы.** Исследовать возможности качественного газохроматографического анализа сопоставлением сигналов катарометра и ДИП.

Хроматографируют смеси гомологов известного состава с одновременной регистрацией сигналов катарометра и ДИП, измеряют площади или высоты пиков и строят график зависимости величины относительного отклика детекторов от числа углеродных атомов в молекуле для представителей каждого исследованного гомологического ряда. Этот график используют для отнесения неизвестных веществ, хроматографируемых в тех же условиях, к тому или иному гомологическому ряду.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1», укомплектованный двумя одноканальными или одним двухканальным пикирующим потенциометрами для одновременной записи показаний ДИП и катарометра.

Колонка Г или Ж (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор катарометр, ток моста 230 мА, множитель шкалы 1:1 или 1:3; и ионизационно-пламенный, входное сопротивление 10<sup>7</sup> Ом, множитель шкалы (пределы измерения) 1:100 или 1:30. Расход водорода и воздуха ~30 и 300 мл/мин, соответственно.

Температура термостата 80°С, испарителя 150—175°С.

Газ-носитель гелий, 30—40 мл/мин.

Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Объекты хроматографирования. 1. Искусственные смеси: 1) *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан; 2) бензол, толуол, этилбензол; 3) спирты — этиловый,

\* Данную работу целесообразно проводить параллельно на двух приборах с установленными в них колонками с неподвижными фазами различной полярности. В этом случае, выполнив первую часть работы, т. е. получив данные по удерживанию на одной неподвижной фазе, студенты меняются хроматографами. Тем самым экономится значительная часть рабочего времени.

\* Полезно построить и второй (подобный) график, откладывая по осям параметры удерживания в линейных единицах.

н-пропиловый, н-бутиловый; 4) ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон. II. Анализируемые соединения: одно, два или три вещества, принадлежащие к исследованным гомологическим рядам (положительное решение), или не принадлежащие к ним (отрицательное решение).

*Микроприц*, размер дозы 1—3 мкл искусственной смеси, 0,5—1,0 мкл анализируемого вещества.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора, соединяют выходной конец колонки с катарометром, проверяют и обеспечивают герметичность газовой линии.

Задают некоторый небольшой расход гелия через систему (примерно 20—30 мл/мин) и выводят хроматограф на заданный температурный режим. С помощью мыльно-пенного измерителя расхода газа находят давление гелия на входе в колонку, обеспечивающее протекание его через систему со скоростью 30—40 мл/мин. Записав найденное значение  $p_{вх}$  в рабочую тетрадь, охлаждают термостат хроматографа, перекрывают подачу гелия и с помощью стального капилляра соединяют выход катарометра с ячейкой ДИП, как показано на рис. 62, б. Вновь задают небольшой расход гелия и выводят прибор на заданный режим работы.

Когда термостат хроматографа прогреется до 80°C и начнет работать реле терморегулятора, корректируют давление гелия на входе так, чтобы оно соответствовало найденному ранее значению т. е., чтобы расход газа-носителя через систему составлял 30—40 мл/мин\*. Спустя некоторое время, убедившись в стабильности нулевой линии на диаграмме потенциометра, записывающего показания катарометра, можно приступить к выполнению хроматографических анализов искусственных смесей.

Каждую из них хроматографируют по меньшей мере дважды, при этом размер дозы и чувствительность регистрации показаний обоих детекторов корректируют таким образом, чтобы пики на хроматограммах по высоте занимали 70—90% ширины диаграммной ленты. Затем с соблюдением тех же рекомендаций хроматографируют анализируемые вещества.

На основании полученных данных для смесей известного качественного состава строят график, окладывая по оси ординат усредненное отношение высот (или площадей) хроматографических пиков каждого компонента, зарегистрированных ионизационно-пламенным детектором и катарометром,  $h_{ион.-пл} / h_{кат}$  ( $S_{ион.-пл} / S_{кат}$ ), а по оси абсцисс — число атомов углерода в молекуле.

С помощью построенного графика проводят классификацию неизвестных веществ.

\* Окончательно установленный расход газа-носителя поддерживают в дальнейшем постоянным при выполнении всей работы.

1. Каковы причины различной относительной чувствительности катарометра и ионизационно-пламенного детектора к анализируемым веществам? Насколько заметно изменение относительной чувствительности этих двух детекторов к веществам в пределах гомологического ряда?

2. Имеет ли значение при выполнении данной работы сохранение постоянными расходов газа-носителя, водорода и воздуха?

3. Какие детекторы избирательного действия Вам известны? В чем заключается принцип их работы?

4. Назовите примерную композицию различных соединений, классификацию которых можно было бы однозначно выполнить сопоставлением относительных откликов на анализируемые вещества ДИП и катарометра, ДИП или катарометра и детектора электронного захвата, ДИП или катарометра и термийонного детектора, других детекторов.

Возможно ли использовать этот прием для идентификации неизвестных соединений в анализируемых смесях?

5. Какие другие методы классификации и идентификации веществ по хроматографическим данным Вам известны?

### РАБОТА 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЕТЕКТОРА ПЛОТНОСТИ

**Цель работы.** Познакомить студентов с возможностями использования детектора плотности в качественном и количественном газо-хроматографическом анализе. Научить студентов, используя детектор плотности, определять молекулярную массу неизвестного индивидуального вещества и выполнять количественный анализ смеси известных веществ.

Для определения молекулярных масс веществ — индивидуальных или находящихся в смесях известного количественного состава — точно взвешенное количество исследуемого образца  $W_x$  с молекулярной массой  $M_x$  смешивается с навеской стандартного вещества  $W_{ст}$ , молекулярная масса которого  $M_{ст}$  известна. Приготовленная смесь хроматографируется с использованием газа-носителя молекулярной массы  $M_1$ . Из полученной хроматограммы определяются значения площадей пиков анализируемого вещества и стандарта  $S_x$  и  $S_{ст}$ .

Согласно уравнению (8) для отношения массовых количеств исследуемого и стандартного веществ можно записать:

$$\frac{W_x}{W_{ст}} = \frac{S_x M_x (M_{ст} - M_1)}{S_{ст} M_{ст} (M_x - M_1)} \quad (12)$$

Это соотношение позволяет рассчитать  $M_x$ .

При определении молекулярной массы соединения, находящегося в смеси неизвестного количественного состава, необходимо к анализируемой смеси добавить стандартное вещество\*

\* Количество введенного стандарта в этом случае знать необязательно, поэтому, если в смеси имеется известное соединение, то оно может быть использовано в качестве стандартного вещества.

и провести двукратное хроматографирование с газами различной молекулярной массы  $M_1$  и  $M_2$ .

Если с обоими газами анализируется смесь одного и того же состава, т. е.

$$\frac{W_x}{W_{\text{ст}}} = \frac{W'_x}{W'_{\text{ст}}},$$

то величина  $M_x$  может быть вычислена из соотношения

$$\frac{S_x}{S_{\text{ст}}} \cdot \frac{M_{\text{ст}} - M_1}{M_x - M_1} = \frac{S'_x}{S'_{\text{ст}}} \cdot \frac{M_{\text{ст}} - M_2}{M_x - M_2}. \quad (13)$$

(Величины  $W'_x$ ,  $W'_{\text{ст}}$ ,  $S'_x$  и  $S'_{\text{ст}}$  относятся к результатам хроматографирования со вторым газом.)

Напомним, что при количественном анализе смеси известных компонентов с использованием детектора плотности отпадает необходимость предварительного экспериментального определения или заимствования литературных значений поправочных множителей, учитывающих неодинаковую чувствительность детектора к анализируемым веществам.

Методом внутренней нормализации состав без предварительной калибровки находится по уравнению

$$W_x = \frac{S_x \frac{M_x}{M_x - M_1}}{\sum_i S_i \frac{M_i}{M_i - M_1}}. \quad (14)$$

Используя метод внутреннего стандарта, содержание компонента в смеси можно определить по уравнению (12).

Если качественный состав исследуемого образца неизвестен, сначала определяются молекулярные массы компонентов с использованием двух газов-носителей, после чего  $W_x$  рассчитывается по уравнениям (12) или (14).

Точность количественных определений с детектором плотности в значительной степени определяется правильным выбором газа-носителя и режима работы детектора (см. стр. 49). Природа газа-носителя в большинстве случаев оказывает решающее влияние на точность анализа, так как погрешность найденной молекулярной массы или содержания вещества в смеси неизвестного состава определяется, как будет показано ниже, произведением ошибки экспериментальных измерений и множителя, величина которого зависит от численных значений молекулярных масс анализируемого вещества и газа-носителя.

*Точность определения молекулярной массы индивидуального вещества или веществ, находящихся в смесях известного количественного состава*

Для упрощения основного уравнения, по которому рассчитывается молекулярный вес анализируемого соединения, введем понятие фактора плотности хроматографируемого соединения  $D$ , который учитывает чувствительность плотномера к веществам различных молекулярных масс.

$$D_{\text{ст}} = \frac{M_{\text{ст}}}{M_{\text{ст}} - M_1}; \quad D_x = \frac{M_x}{M_x - M_1}. \quad (15)$$

Тогда уравнение (12) можно представить следующим образом:

$$\frac{W_x}{W_{\text{ст}}} = \frac{S_x D_x}{S_{\text{ст}} D_{\text{ст}}}.$$

Измерение площадей пиков на хроматограмме при известном соотношении масс анализируемого вещества и стандарта позволяет рассчитать фактор плотности  $D_x$

$$D_x = D_{\text{ст}} \frac{S_{\text{ст}} W_x}{S_x W_{\text{ст}}}, \quad (16)$$

а из полученной величины  $D_x$  по уравнению (15) вычислить  $M_x$ :

$$M_x = \frac{D_x - M_1}{D_x - 1}. \quad (17)$$

Логарифмируя уравнение (17) и дифференцируя получающееся выражение, получаем:

$$\frac{\Delta M_x}{M_x} = \frac{\Delta D_x}{D_x} \cdot \frac{M_x - M_1}{M_1}, \quad (18)$$

т. е. относительная ошибка измерения молекулярной массы плотномером определяется двумя параметрами: погрешностью экспериментального определения фактора плотности  $\Delta D_x/D_x$  (связанной с режимом работы хроматографа, расчетом площадей пиков, установлением концентрации определяемого вещества и стандарта) и соотношением между численными значениями молекулярных масс исследуемого вещества и газа-носителя. Рассматривая зависимость  $\Delta M_x/M_x$  от величины  $M_x$  и  $M_1$  при данной (постоянной) погрешности измерений  $\Delta D_x/D_x$  (рис. 86), мы видим, что наклон прямых  $\frac{\Delta M_x}{M_x} = f(M_x)$  будет тем меньше, а следовательно, диапазон величин  $M_x$ , определяемых с требуемой точностью, будет тем шире, чем больше молекулярная масса газа-носителя. Для определения молекулярной массы следует поэтому применять по возможности более тяжелые газы-носители.



Как видно из рис. 86, иллюстрирующего соотношения (18) в случае измерения  $D_x$  с точностью  $\pm 1\%$ , гелий практически непригоден для работы рассматриваемым методом, так как у всех органических веществ ошибки определения молекулярной массы превысят 5%. При работе с азотом или аргоном точность определения молекулярного веса с ошибкой не более 5% может быть обеспечена (при  $\Delta D_x/D_x \leq \pm 1\%$ ) лишь для соединений с молекулярными массами до 170 или 240, соответственно.

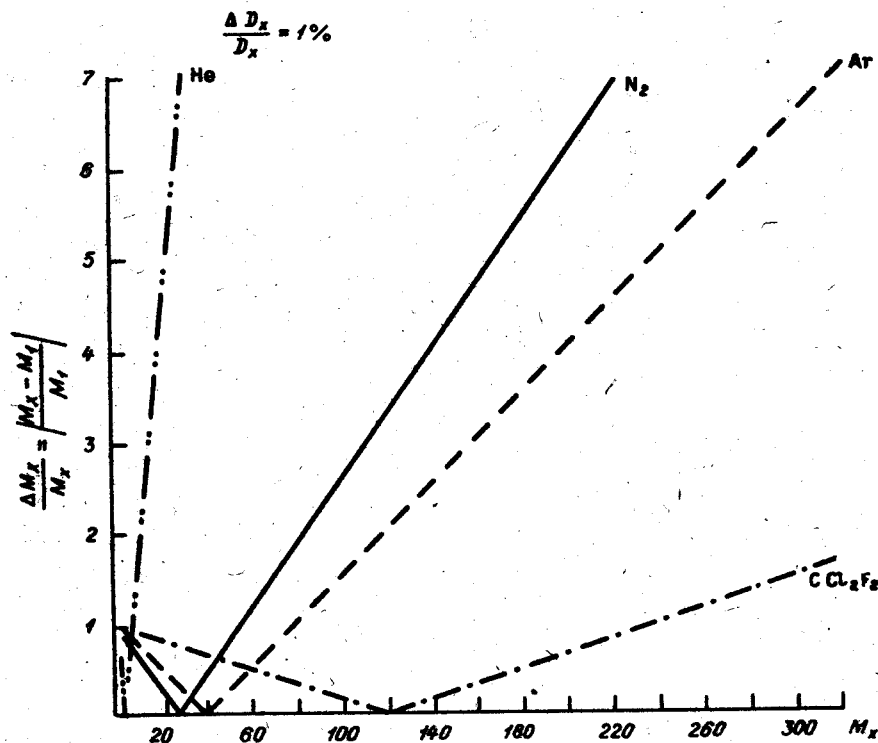


Рис. 86. Зависимость ошибки определения молекулярного веса от его величины и молекулярной массы газа-носителя (при  $\Delta D_x/D_x = 1$ ) для варианта работы детектора с одним газом-носителем.

Гораздо лучших результатов следует ожидать от применения фреона-12 и других тяжелых газов с молекулярными массами более 100. При этом надо учитывать, что для веществ близких по молекулярной массе к применяемому газу-носителю, погрешности измерений могут возрасти из-за резкого снижения чувствительности детектирования и увеличения ошибки  $\Delta D_x/D_x$ , несмотря на уменьшение сомножителя  $(\frac{M_x - M_1}{M_1})$  в уравнении (18). Наимень-

шая допустимая величина разности  $(M_x - M_1)$  зависит от чувствительности детектора и условий проведения анализа (температуры детектора, величины дозы, эффективности колонки, скорости газаносителя на измерительной и сравнительной линиях).

Погрешность измерения фактора плотности  $\Delta D_x/D_x$  согласно (16) складывается из погрешностей определения площадей пиков вещества и стандарта и погрешности определения их концентраций. Ошибки приготовления смесей известной концентрации анализируемого вещества и стандарта при тщательном составлении смесей, как правило, достаточно малы. Однако наибольшие трудности возникают при вводе приготовленной смеси в испаритель хроматографа. Эта операция должна обеспечивать неизменность состава пара в испарителе по сравнению с составом исходного раствора. Наиболее тщательно следует вводить смеси, компоненты которых резко различаются по летучести. Неплохие результаты могут быть получены при использовании шприцев с дозируемым объемом заключенным в игле, с хорошо подогнанным поршнем.

Таким образом, если обеспечено постоянство состава анализируемой смеси при вводе ее в испаритель, то основным источником ошибок при работе с плотномером является измерение площадей пиков на хроматограммах.

*Точность определения молекулярной массы вещества, находящегося в смесях неизвестного количественного состава*

Обозначим отношения факторов плотности анализируемого вещества и стандарта для каждого из двух газов-носителей через выражения (19) и (20):

$$F_x = \frac{D'_x}{D_x} = \frac{M_x - M_1}{M_x - M_2}, \quad (19)$$

$$F_{ст} = \frac{D'_{ст}}{D_{ст}} = \frac{M_{ст} - M_1}{M_{ст} - M_2}. \quad (20)$$

Тогда согласно уравнению (13) можно записать

$$F_x = F_{ст} \frac{S_x S'_{ст}}{S_{ст} S'_x}. \quad (21)$$

Из экспериментальных данных по площадям соответствующих пиков определяется  $F_x$  и далее из (19) вычисляется  $M_x$ :

$$M_x = \frac{M_1 - F_x M_2}{1 - F_x}. \quad (22)$$

Логарифмируя уравнение (22) и дифференцируя получающее выражение, получаем:

$$\frac{\Delta M_x}{M_x} = \frac{\Delta F_x}{F_x} \cdot \frac{(M_x - M_1) \cdot (M_x - M_2)}{M_x (M_1 - M_2)}. \quad (23)$$

При определении  $M_x$  с использованием двух газов-носителей погрешность экспериментальных измерений  $\Delta F_x/F_x$  зависит только от точности измерения площадей пиков (уравнение 21). Эта ошибка при вычислении  $M_x$  умножается на коэффициент, зависящий от численных значений молекулярных масс анализируемого вещества и газов-носителей. Величина множителя ошибки экспериментальных измерений  $\frac{(M_x - M_1)(M_x - M_2)}{M_x(M_1 - M_2)}$  главным образом

зависит от разности молекулярных масс газов-носителей. Чем больше эта разность, тем шире будет диапазон молекулярных масс, определяемых с заданной точностью.

При условии  $M_1 < M_x < M_2$  множитель, включающий численные значения молекулярных масс, меньше единицы, так что  $\frac{\Delta M_x}{M_x} < \frac{\Delta F_x}{F_x}$ , однако при очень близких значениях  $M_x$  и  $M_1$  или  $M_x$  и  $M_2$  ошибка определения может существенно повыситься за счет ухудшения точности измерения малых площадей пиков. Если определяемая молекулярная масса меньше, чем у более легкого газа-носителя или больше, чем у тяжелого, то увеличение разностей  $(M_x - M_1)$  и  $(M_x - M_2)$  приводит к увеличению множителя ошибки экспериментальных измерений. Поэтому для получения хорошей точности определения  $M_x$  в широком интервале молекулярных масс необходимо использовать газы-носители с максимально различающимися молекулярными массами, причем наилучшая точность (при достаточно больших пиках анализируемого вещества и стандарта) достигается, когда  $M_x$  не очень сильно отличается от величины молекулярной массы одного из газов-носителей.

На рис. 87 представлена зависимость ошибки определения  $M_x$  от его величины для различных пар газов-носителей при  $\Delta F_x/F_x = 1\%$ . Из этого графика следует, что наилучшие результаты могут быть получены при использовании азота и аргона в паре с фреоном (или другим тяжелым газом). В этих случаях  $\Delta M_x/M_x$  не превышает относительной ошибки экспериментальных измерений для соединений с молекулярной массой до 220. Интересно отметить, что если в варианте работы с одним газом-носителем гелий совершенно непригоден для работы, то в паре с фреоном он дает наименьший множитель ошибки эксперимента. Все же применение гелия вряд ли целесообразно и в этом случае, так как чувствительность детектора плотности с гелием очень мала и диапазон линейности ограничивается сигналом 4 мв\*, а это может привести к значительным ошибкам экспериментальных определений.

\* Для плотномера производства ДФ ОКБА (г. Дзержинск Горьковской обл.).

Для наиболее доступной пары газов — азота и аргона — кривая  $\frac{\Delta M_x}{M_x} = f(M_x)$  имеет крутой подъем, поэтому молекулярные массы порядка 80 и более будут определяться с большой погрешностью, несмотря на удовлетворительную точность определения соотношения площадей пиков на хроматограмме.

Весьма существенным преимуществом варианта с двумя газами-носителями является то, что он (в отличие от варианта с одним газом-носителем) не предъявляет столь жестких требований

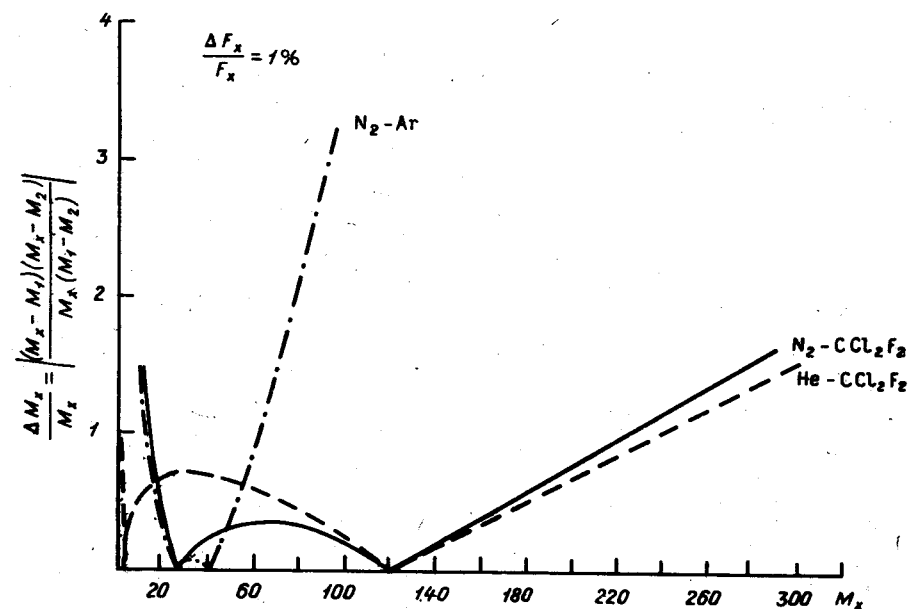


Рис. 87. Зависимость ошибки определения молекулярного веса от его величины и молекулярных масс газов-носителей (при  $\Delta F_x/F_x = 1\%$ ) для варианта работы детектора с двумя газами-носителями.

к сохранению неизменным состава анализируемой смеси при вводе ее в испаритель. В этом случае необходимо обеспечить лишь постоянство изменения состава смеси при хроматографировании с двумя газами-носителями. Это легко достигается стандартизацией условий ввода пробы в испаритель.

#### Точность количественного анализа

При количественном анализе смеси известных компонентов величины  $D_x$  и  $D_{ст}$  вычисляются по брутто-формулам, и точность определения состава зависит только от погрешности измерения площадей пиков стандарта и анализируемого вещества.

Точность количественного анализа смеси неизвестных компонентов зависит от ошибки определения соотношения площадей пиков  $S$ , погрешности определения молекулярной массы и величин молекулярных масс анализируемого вещества и газа-носителя:

$$\frac{\Delta W_x}{W_x} = \frac{\Delta M_x}{M_x} \cdot \frac{M_1}{M_x - M_1} + \frac{\Delta S_x}{S_x} + \frac{\Delta S_{ст}}{S_{ст}} + \frac{\Delta W_{ст}}{W_{ст}}$$

Для расчета содержания анализируемого компонента  $x$  можно воспользоваться одной из двух хроматограмм, полученных при определении  $M_x$ .

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1» или «Цвет-3», дополнительно укомплектованный детектором плотности.

Колонка Г (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор плотномер, ток моста 120  $\mu$ а, множитель шкалы 1:1 или 1:3. Расход газа-носителя в сравнительной линии 130  $\text{мл/мин}$ .

Температура термостата колонок 90°С, термостата детектора 100°С, испарителя 150°С.

Газ-носитель азот или аргон 40  $\text{мл/мин}$ .

Скорость движения диаграммной ленты 600  $\text{мм/ч}$ .

Объекты хроматографирования. 1) Для определения молекулярной массы — индивидуальные углеводороды (парафины или алкилбензолы); 2) для проведения количественного анализа — трех- или пятикомпонентная смесь парафиновых или ароматических углеводородов, из которых один может быть выбран в качестве внутреннего стандарта.

Дозирование осуществляется микрошприцем, размер дозы 1—3  $\mu\text{мл}$ .

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора, проверяют и обеспечивают герметичность всей газовой схемы и выводят хроматограф на заданный режим работы\*.

1. Определение молекулярной массы. В специальный сосуд (см. рис. 83, а) или пенициллиновую склянку на аналитических весах отвешивают 0,5—1,0 г полученного от лаборанта индивидуального вещества и 0,5—1,0 г стандартного вещества (толуол). В испаритель хроматографа вводят 1—3  $\mu\text{мл}$  приготовленной смеси и записывают пробную хроматограмму. При регистрации зашкаленных или слишком малых пиков корректируют соответствующим образом размер дозы\*\*. Далее для повышения точности результатов анализа последовательно записывают еще не менее 3—5 хроматограмм и приступают к обработке результатов.

\* Поскольку для выхода на рабочий режим хроматографа с детектором плотности требуется значительное время (не менее 2—3 ч), прибор может быть подготовлен к работе лаборантом заранее.

\*\* При необходимости можно изменять чувствительность регистрации, однако следует помнить, что из-за малой области линейности показаний детектора сигнал в максимуме пика при использовании в качестве газа-носителя азота не должен превышать 17  $\text{мв}$ , а при использовании аргона — 30  $\text{мв}$ .

**Обработка результатов.** Измеряют площади пиков на хроматограммах с помощью одного из известных графических приемов (см. стр. 182). Молекулярную массу неизвестного вещества находят по результатам каждого из выполненных анализов из уравнений (12) или (15—17), используя найденные графически, и при возможности измеренные интегратором, площади пиков. Результаты оформляют в табличной форме (табл. 23). После обсуждения их с преподавателем в эту же таблицу заносят вычисленную величину молекулярной массы и рассчитывают погрешность определения для каждого из использованных способов измерения площадей пиков.

Таблица 23

Определение молекулярной массы неизвестного индивидуального вещества

| Номер анализа | Вещество* | Площадь пика $\text{см}^2$ или $\text{мм} \cdot \text{сек}$ |                       | $\frac{S_{ст}}{S_x}$ | $\frac{M_x}{M_x - M_1}$ | $M_x$ найденная | $M_x$ среднее значение | $M_x$ вычисленная | $\frac{\Delta M_x}{M_x} \cdot 100, \%$ |
|---------------|-----------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|----------------------------------------|
|               |           | анализируемого вещества                                     | стандартного вещества |                      |                         |                 |                        |                   |                                        |
| 1             |           |                                                             |                       |                      |                         |                 |                        |                   |                                        |
| 2             |           |                                                             |                       |                      |                         |                 |                        |                   |                                        |
| 3 и т. д.     |           |                                                             |                       |                      |                         |                 |                        |                   |                                        |

II. Количественный анализ. А. Метод внутреннего стандарта. Эксперимент заключается в последовательном хроматографировании исследуемой смеси с введенным в нее стандартным веществом. Смесь анализируемого образца и стандартного вещества готовят на аналитических весах в пенициллиновой склянке или специальном сосуде (см. рис. 83, а; проконсультируйтесь с преподавателем относительно размера навесок и того, какое вещество целесообразнее выбрать в качестве внутреннего стандарта). С целью предотвращения возможного изменения состава смеси при хранении резиновую пробку, закрывающую сосуд или склянку, в дальнейшем не открывают, а прокалывают иглой микрошприца при отборе пробы на анализ. По получении 3—5 воспроизводимых хроматограмм (размер дозы рекомендуется подбирать таким образом, чтобы высоты пиков составляли 70—90 % шкалы самописца (см. сноску\* на стр. 245), содержание интересующих веществ в смеси рассчитывают по уравнению (12), используя найденные графически, и при возможности измеренные интегратором, площади пиков. Полученные результаты

\* Называется преподавателем по представлению результатов работы.

Таблица 24

**Определение содержания компонентов анализируемой смеси  
методом внутреннего стандарта**

| Номер<br>анализа | Компонент<br>смеси | Площадь пика,<br>см <sup>2</sup> или мкв · сек | $\frac{M_x}{M_x - M_1}$ | $W_x$ , масс. % |
|------------------|--------------------|------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|
|                  |                    |                                                |                         |                 |

представляют в табличной форме (табл. 24), а затем, после усреднения данных и обсуждения их с преподавателем, рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения (табл. 25).

Таблица 25

**Ошибки при определении содержания компонентов  
анализируемой смеси**

| Компонент<br>смеси | $W_x$ , масс. % |                        | Ошибка, %          |                                             |
|--------------------|-----------------|------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
|                    | задано* I       | найдено,<br>среднее II | абсолютная<br>I—II | относительная<br>$\frac{I-II}{I} \cdot 100$ |
|                    |                 |                        |                    |                                             |

Б. Метод внутренней нормализации не требует введения стандартного вещества в анализируемую смесь. По получении 3—5 воспроизводимых хроматограмм выключают прибор. Относительное содержание компонентов в исследуемой смеси рассчитывают по уравнению (14). Нормированию подлежат площади пиков. Полученные данные и рассчитанные погрешности определения сводят в таблицы, аналогичные табл. 24 и 25.

**Контрольные вопросы**

1. Каков принцип работы и конструктивные особенности детектора плотности?
2. Возможны ли другие варианты определения молекулярной массы соединений при использовании детектора плотности (в частности, при исследовании смеси неизвестного количественного состава)?

\* Сообщается преподавателем по представлению результатов работы.

3. Какие Вы можете назвать факторы, влияющие на чувствительность детектора плотности?

4. Как зависит точность определения молекулярной массы от природы газа-носителя?

5. Каковы преимущества использования детектора плотности в количественном газо-хроматографическом анализе по сравнению с другими типами детекторов?

**РАБОТА 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
ИОНИЗАЦИОННО-ПЛАМЕННОГО ДЕТЕКТОРА  
С ПОМОЩЬЮ ДЕТЕКТОРА ПЛОТНОСТИ**

**Цель работы.** Научить студентов определять коэффициенты относительной чувствительности (нормировочные или, иначе, калибровочные множители) ДИП или другого детектора по результатам хроматографирования смеси известного качественного состава с одновременной регистрацией сигналов плотномера и калибруемого детектора.

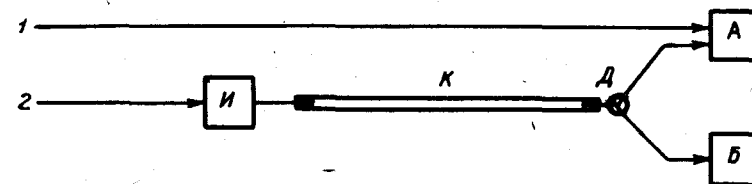


Рис. 88. Схема направления газовых потоков при параллельном использовании плотномера и ДИП:

1 — сравнительный поток; 2 — измерительный поток. А — плотномер; Б — ДИП; И — испаритель; К — колонка; Д — делитель потока.

Для решения поставленной задачи точный количественный состав хроматографируемой смеси знать необязательно. Необходимо лишь знать молекулярные массы компонентов, для которых определяются калибровочные множители. Один из компонентов анализируемой смеси принимается за стандарт, для которого относительный отклик калибруемого детектора принимается равным единице.

Так как отклик детектора плотности пропорционален разности молекулярных масс анализируемого вещества и газа-носителя, калибровочным множителем для этого детектора является фактор плотности  $D_x$  (см. стр. 254 и сл.). Эта особенность плотномера позволяет использовать его для количественной калибровки других детекторов, устанавливаемых параллельно (рис. 88) или последовательно с ним на выходе из хроматографической колонки. Этот метод имеет значительные преимущества перед другими, так как исключает необходимость приготовления эталонных смесей известного количественного состава и выделения интересующего

компонента в чистом виде (что иногда бывает весьма затруднительно). Кроме того, устраняются погрешности, связанные с изменением состава исследуемой смеси при введении ее через испаритель в хроматографическую колонку.

Для отклика любого детектора на заданное количество вещества  $W_i$  справедливо следующее равенство:

$$W_i = K f_i S_i,$$

где  $K$  — константа прибора,  $f_i$  — множитель, учитывающий чувствительность детектора к  $i$ -му веществу;  $S_i$  — площадь пика  $i$ -го вещества.

Отсюда для отношения количеств анализируемого вещества  $W_x$  и стандартного  $W_{ст}$ , для которого нормировочный множитель  $f_{ст}$  принимается равным единице, можно записать

$$\frac{W_x}{W_{ст}} = \frac{f_x S_x}{S_{ст}}.$$

Для случая детектирования плотномером отношение  $W_x/W_{ст}$  может быть представлено в виде

$$\frac{W_x}{W_{ст}} = \frac{D_x S'_x}{D_{ст} S'_{ст}}.$$

Так как оба детектора (калибруемый и плотномер) регистрирует выход из колонки компонентов одной и той же смеси, т. е.  $W_x/W_{ст} = const$ , то для сигналов двух детекторов справедливо равенство

$$f_x \frac{S_x}{S_{ст}} = \frac{D_x S'_x}{D_{ст} S'_{ст}},$$

позволяющее рассчитать поправочный множитель  $f_x$

$$f_x = \frac{D_x S'_x S_{ст}}{D_{ст} S'_{ст} S_x} \quad (24)$$

(значения площадей  $S'_x$  и  $S'_{ст}$  относятся к показаниям плотномеру).

Таким образом, в задачу эксперимента входит хроматографирование искусственной 3—4-компонентной смеси известного качественного состава с одновременной записью показаний калибруемого детектора (ДИП) и плотмера и измерение площадей или, по согласованию с преподавателем, других количественных параметров соответствующих пиков на хроматограммах.

## Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1» или «Цвет-3», дополнительно укомплектованный детектором плотности.

Колонка Г или Ж (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор 1) плотномер, ток моста 120 мА, множитель шкалы 1:1. Расход газа-носителя в сравнительной линии 130 мл/мин.

2) ДИП, чувствительность регистрации по току  $2,5 \cdot 10^{-8}$  А. Расход воздуха 30 и 300 мл/мин, соответственно.

Температура термостата колонок 90°С, термостата плотмера 100°С, испарителя 150°С.

Газ-носитель азот, 40 мл/мин. Поток газа, выходящего из хроматографической колонки, делится на два в отношении 1:4, причем  $\frac{3}{4}$  потока (30 мл/мин) направляются в измерительную линию плотмера,  $\frac{1}{4}$  (10 мл/мин) — в ДИП.

Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Объекты хроматографирования. Искусственные смеси: 1) *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан; 2) *n*-гексан, *n*-гептан, толуол, *n*-нонан; 3) бензол, толуол, этилбензол; 4) *n*-гексан, толуол, *n*-пропанол.

Дозирование осуществляется с помощью микрошприца, размер дозы 5—6 мкл.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора, проверяют и обеспечивают герметичность всей газовой схемы и выводят хроматограф на заданный рабочий режим (см. сноску\* на стр. 260).

Затем приступают к последовательному хроматографированию полученных от лаборанта искусственных смесей. Вначале записывают пробные хроматограммы каждой из них и корректируют размер дозы или чувствительность регистрации сигнала ДИП и плотмера (см. сноску\*\* на стр. 260) таким образом, чтобы высота пиков на хроматограммах составляла от 50 до 90% шкалы самописца. Далее анализируют каждую смесь не менее 3—5 раз, стремясь к получению воспроизводимых хроматограмм, после чего выключают прибор и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** Площади пиков, в зависимости от их формы и полноты разделения, находят каким-либо одним из известных графических или инструментальных приемов или используют для этой цели интегратор, по согласованию с преподавателем.

Необходимые для расчета  $f_x$  по уравнению (24) данные и найденные значения  $f_x$  сводят в табл. 26 (за стандартное соединение выбирают *n*-гексан или бензол).

## Контрольные вопросы

1. Каковы основные причины различной относительной чувствительности детектора плотности, ионизационно-пламенного детектора и катарометра к анализируемым веществам?

2. В какой мере допустимо использование литературных значений калибровочных (нормировочных) множителей в количественном хроматографическом анализе?

3. Какие варианты количественного газо-хроматического анализа не требуют использования при расчетах величин  $f_x$ ?

4. Каков принцип работы и конструктивные особенности детектора плотности?

Таблица 26

**Определение коэффициентов относительной чувствительности ДИП  
с помощью детектора плотности**

| Соедине-<br>ние | Площадь пика,<br>см <sup>2</sup> или<br>мкв · сек |           | $\frac{S_x}{S_{ст}}$ | $D_x$ | $\frac{D_x}{D_{ст}}$ | Площадь пика,<br>см <sup>2</sup> или<br>мкв · сек |          | $\frac{S_{ст}}{S_x}$ | $f_x$ | $f_x$<br>среднее |
|-----------------|---------------------------------------------------|-----------|----------------------|-------|----------------------|---------------------------------------------------|----------|----------------------|-------|------------------|
|                 | $S_x'$                                            | $S_{ст}'$ |                      |       |                      | $S_x$                                             | $S_{ст}$ |                      |       |                  |
|                 |                                                   |           |                      |       |                      |                                                   |          |                      |       |                  |

5. Каковы преимущества используемого метода определения нормировочных множителей перед другими? Какие еще методы определения  $f_i$  Вам известны?

6. Почему при выполнении настоящей работы газовый поток, выходящий из хроматографической колонки делится перед детекторами на неравные части?

7. Предложите возможные варианты оформления газовой схемы при совместном использовании плотномера и катарометра.

**РАБОТА 10. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ  
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ  
МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ**

**Цель работы.** Определить состав 3—4-компонентных смесей методом внутренней нормализации площадей пиков, высот пиков и произведений высот пиков на времена удерживания с учетом и без учета соответствующих нормировочных (калибровочных) множителей, а также рассчитать и сопоставить погрешности определения количественного состава при использовании каждого из названных приемов расшифровки хроматограмм.

**Аппаратура, условия и объекты хроматографирования**

Хроматограф «Цвет-1» или «Цвет-4».

Колонка Д или З (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор\* катарометр, ток моста 250 мА, множитель шкалы 1:1 или 1:3 и/или ДИП, входное сопротивление 10<sup>7</sup> («Цвет-1») или 10<sup>6</sup> ом («Цвет-4»), множитель шкалы (пределы измерения) 1:10—1:100 («Цвет-1») или 20—200 мВ («Цвет-4»). Расход водорода и воздуха 30—45 и 300—450 мл/мин.

\* Собрав в термостате прибора соответствующую газовую схему и подключив к блоку управления хроматографом дополнительный самописец, можно проводить количественный анализ с одновременной записью показаний двух детекторов. Этот прием особенно наглядно демонстрирует неодинаковую относительную чувствительность обоих детекторов к различным веществам, экономя время и обеспечивая тождественность условий проведения анализа (см. работу 7, стр. 251).

соответственно. Оптимальный расход водорода и воздуха для заданной скорости газа-носителя подбирается экспериментально перед началом анализов (см. вариант Б работы 3, стр. 235).

Температура термостата 100° С, испарителя 150—175° С.

Газ-носитель гелий или азот (в зависимости от используемых детекторов), 60 мл/мин. Для одновременного использования обоих детекторов могут быть собраны два варианта газовой схемы: 1) поток газа из хроматографической колонки направляется в рабочую ячейку катарометра и затем в ДИП; 2) поток газа, выходящего из хроматографической колонки делится на два в отношении 1:2—1:3, причем большая часть газа направляется в рабочую ячейку катарометра, а меньшая — в ДИП.

Скорость движения диаграммной ленты 1800—2400 мм/ч.

Объекты хроматографирования. Искусственные смеси: 1) *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан; 2) бензол, толуол, этилбензол; 3) этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол; 4) бензол, толуол, *n*-бутанол.

Дозирование осуществляется микрошприцем, размер дозы 1—5 мкл.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора и, по согласованию с преподавателем, собирают один из вариантов газовой схемы, обеспечивающий использование только одного из детекторов или одновременное использование катарометра и ДИП. Если газовая схема предусматривает деление газового потока, выходящего из колонки, на две линии, то после обеспечения ее герметичности измеряют и при необходимости (обратиться к преподавателю или лаборанту!) корректируют относительные расходы газа-носителя в каждой из линий. Если предусматривается последовательное пропускание газа-носителя из колонки в рабочую ячейку катарометра, а затем в ДИП, то после обеспечения ее герметичности, приступают к калибровке расхода газа-носителя по давлению его на входе в колонку\*, поскольку при работе с ДИП нельзя проводить непосредственное измерение скорости газа-носителя во время анализа с помощью мыльно-пенного измерителя. Выполнив эти подготовительные операции, выводят хроматограф на заданный режим работы.

**Внимание!** Важным условием, обеспечивающим точность количественного анализа, является устойчивость нулевой линии на хроматограмме (полное отсутствие дрейфа пера).

Если нет возможности одновременно регистрировать сигналы ДИП и катарометра, рекомендуется начинать анализ с записи показаний ДИП, поскольку для получения устойчивого нулевого сигнала катарометра требуется большее время предварительного термостатирования колонки и детектора. Затем переключают пишущий потенциометр на запись показаний катарометра и вновь

\* Напомним, что при работе на хроматографе «Цвет-4» колонка может быть прокальбрована при комнатной температуре; на хроматографе «Цвет-1» калибровку колонки обязательно следует проводить при ее рабочей температуре, см. стр. 101.

анализируют ту же смесь, стремясь к получению четких воспроизводимых хроматограмм.

Одну и ту же смесь хроматографируют последовательно несколько раз, изменяя в предварительных опытах, если потребуется, чувствительность регистрации сигнала детекторов\*, размер дозы и скорость движения диаграммной ленты таким образом, чтобы записывались пики с высотой в пределах 50—90% шкалы самописца и с отношением высоты к основанию от 3 до 5. На хроматограмме не должно быть зашкаленных пиков. Для выполнения полной программы последующего расчета необходимо отмечать на каждой хроматограмме момент ввода пробы и при возможности использовать интегратор.

Выполнив намеченный цикл анализов, т. е. получив по 3—5 воспроизводимых хроматограмм каждой смеси, выключают хроматограф, срезают диаграммную ленту с записанными хроматограммами и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** На каждой хроматограмме необходимо измерить площади пиков умножением высот пиков на их полуширину или на ширину пиков, измеренную на расстоянии  $1/3$  высоты от основания, высоты пиков и расстояния от стартовой отметки до вершин пиков.

Результаты нормирования тех или иных параметров, а именно: площадей пиков, измеренных интеграторами и вручную, произведений высот пиков на время их удерживания, высот хроматографических пиков представляют в табличной форме (табл. 27), куда заносят также сообщаемые преподавателем позже данные

Таблица 27

Результаты анализа смеси способом внутренней нормализации площадей пиков, измеренных интегратором

| Компонен-<br>ты смеси | Найдено, масс. %   |                   | Задано,<br>масс. % | Ошибка, %          |                   |                    |                   |
|-----------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
|                       |                    |                   |                    | абсолютная         |                   | относительная      |                   |
|                       | без учета<br>$f_i$ | с учетом<br>$f_i$ |                    | без учета<br>$f_i$ | с учетом<br>$f_i$ | без учета<br>$f_i$ | с учетом<br>$f_i$ |
|                       |                    |                   |                    |                    |                   |                    |                   |

\* В смесях компоненты могут находиться как в сопоставимых количествах, так и в резко различных. В последнем случае запись хроматограммы следует проводить при соответствующем переключении чувствительности регистрации сигнала детекторов на отдельные компоненты (подбирается опытным путем), о чем студенты могут быть предупреждены заранее.

о заведомом составе смеси, после чего рассчитывают абсолютные и относительные ошибки определения.

Следует ожидать, что сопоставимые результаты будут достигнуты лишь при использовании нормировочных (калибровочных) множителей\*  $f_i$ , рассчитанных экспериментально нормированием соответствующих параметров хроматограмм при анализе искусственных смесей заведомо известного состава.

Таблица 28

Калибровочные множители для катарометра и ДИП хроматографа «Цвет-1», экспериментально найденные нормированием площадей пиков, измеренных интегратором

| Смесь | Компоненты | Калибровочный множитель $f_i$ |       |
|-------|------------|-------------------------------|-------|
|       |            | катарометр                    | ДИП   |
| 1     | Этанол     | 0,965                         | 1,860 |
|       | n-Пропанол | 0,964                         | 1,131 |
|       | n-Бутанол  | 1,000                         | 1,000 |
| 2     | Бензол     | 1,00                          | 1,000 |
|       | Толуол     | 1,01                          | 1,06  |
|       | Этилбензол | 1,04                          | 1,08  |
| 3     | n-Гексан   | 1,000                         | 1,000 |
|       | n-Гептан   | 1,01                          | 0,95  |
|       | n-Октан    | 1,05                          | 1,02  |
|       | n-Нонан    | 1,08                          | 1,08  |
|       | Бензол     | 1,000                         | 1,000 |
|       | n-Бутанол  | 0,954                         | 1,64  |
|       | Толуол     | 1,024                         | 1,02  |

В табл. 28, например, приводятся значения  $f_i$  для катарометра и ДИП хроматографа «Цвет-1», экспериментально найденные в заданных выше условиях путем нормирования площадей пиков, измеренных интегратором при анализе смесей близкого количественного состава к тем, что предлагаются студентам.

### Контрольные вопросы

1. Каковы достоинства и недостатки метода внутренней нормализации в сравнении с другими методами количественного газо-хроматографического анализа?

\* Сообщаются преподавателем или лаборантом. Обсудите с ними последовательность выхода компонентов анализируемой Вами смеси.



Рекомендуемые дозы и пределы изменения чувствительности регистрации при анализе водно-спиртовых растворов

| Номер смеси | Содержание, масс. % |      | Размер дозы, мкл | Чувствительность регистрации при записи пиков, мв |      |
|-------------|---------------------|------|------------------|---------------------------------------------------|------|
|             | спирта              | воды |                  | спирта                                            | воды |

## Высокое содержание спирта

|   |      |      |         |    |    |
|---|------|------|---------|----|----|
| 7 | 91,6 | 8,4  | 0,8—1,0 | 50 | 2  |
| 6 | 84,3 | 15,7 | 0,8—1,0 | 50 | 5  |
| 5 | 69,2 | 30,8 | 0,8—1,0 | 50 | 5  |
| 4 | 48,5 | 51,5 | 0,8—1,0 | 20 | 10 |
| 3 | 29,3 | 70,7 | 0,8—1,0 | 20 | 20 |

## Низкое содержание спирта

|   |      |       |         |    |    |
|---|------|-------|---------|----|----|
| 3 | 29,3 | 70,7  | 0,6—0,8 | 10 | 10 |
| 8 | 20,1 | 79,9  | 0,6—0,8 | 10 | 10 |
| 2 | 14,5 | 85,5  | 0,6—0,8 | 10 | 10 |
| 9 | 10,8 | 89,2  | 0,6—0,8 | 10 | 10 |
| 1 | 4,12 | 95,88 | 0,6—0,8 | 2  | 10 |

2. Чем определяется предпочтительность выбора для нормирования того или иного количественного параметра хроматографического пика?

3. Перечислите возможные источники погрешностей на всех стадиях выполненного Вами количественного анализа.

4. Какие иные способы измерения площадей хроматографических пиков или пропорциональных им величин Вы знаете и можете предложить?

5. Возможно ли было измерять с помощью использованного Вами интегратора площади зашкалированных пиков и если невозможно, то почему?

6. Как проводится количественная расшифровка хроматограмм, содержащих неположительно разделенные пики? Повышается ли в этом случае точность результатов при использовании интеграторов?

### РАБОТА 11. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КАЛИБРОВКОЙ ПРИБОРА

**Цель работы.** Проследить зависимость между концентрацией спирта  $c_{сп}$  и отношением высоты пика спирта  $h_{сп}$  к сумме высот пиков спирта и воды  $h_w$  на хроматограммах водно-спиртовых растворов различной крепости и использовать эти данные для определения содержания спирта в контрольном образце.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф, изготовленный в лаборатории, с пассивным термостатом и испарителем жидкой пробы, разогревающимся до 150°С. Для исключения адсорбции полярных анализируемых соединений на металлических поверхностях, вкладыш испарителя и колонка выполнены из фторопласта\*.

Хроматограф укомплектован пишущим потенциометром фирмы «Герц-Электрон» (Австрия) модель RE-511, имеющим переменную шкалу входного напряжения в пределах от 2 мв до 20 в. Конструктивно предусмотрена возможность установления электрического нуля прибора в любой точке по ширине диаграммной ленты; при выполнении данной работы рекомендуется установить электрический нуль самописца в пределах 5—10% его шкалы.

Колонка 20 см × 4 мм (из фторопласта), заполненная хромсорбтом IV (0,2—0,3 мм) с 15 масс. % Твина-20.

Детектор катарометр, ток моста 300 мА, множитель шкалы 1:1.

Температура термостата — комнатная, испарителя 95—105°С.

Газ-носитель гелий, 180 мл/мин.

Скорость движения диаграммной ленты 120 мм/ч.

Объекты хроматографирования. 5—6 водно-спиртовых растворов (в ампулах) известного состава с относительно высоким (от 30 до 90%) или с относительно низким (от 4 до 30%) содержанием спирта.

Дозирование осуществляется микрошприцем, размер дозы 0,6—1,0 мкл определяется составом смеси (табл. 29).

**Внимание!** При выполнении данной работы предъявляются повышенные требования к воспроизводимости при дозировании.

\* При выполнении данной работы на серийных хроматографах типа «Цвет» или «ЛХМ-8 МД» рекомендуется ввести в испаритель вкладыш и использовать колонку из фторопласта.

**Выполнение работы.** Включают прибор и выводят его на рабочий режим.\* Убедившись в записи устойчивой (без дрейфа) нулевой линии при наивысшей чувствительности регистрации фоновой линии, записывают пробную хроматограмму первого из водно-спиртовых растворов известного состава (их рекомендуется хроматографировать в порядке убывания концентрации спирта: 90—30%; 30—4%). Величину дозы и чувствительность регистрации сигнала катарометра\*\* при записи пиков спирта и воды

\* Поскольку термостат используемого хроматографа рассчитан лишь на работу при комнатной температуре и не имеет вентилятора, требуется значительное время для выхода прибора на режим (около 2 ч). Для экономии студенческого времени прибор может быть включен лаборантом заранее.

\*\* Задается переключением шкалы по напряжению пишущего потенциометра «Герц-Электрон». Если уровень фоновой линии катарометра заранее точно совместить с положением электрического нуля самописца, подобные переключения не должны вызывать сдвига нулевой линии на хроматограмме. При использовании самописцев типа ЭПП-09 или КСП-4 с постоянной шкалой 10 мв, следует записывать пики воды и спирта, изменяя чувствительность регистрации сигнала катарометра с помощью ручки «множитель шкалы». Для уменьшения сдвига нулевой линии при переключении чувствительности рекомендуется устанавливать ее как можно ближе к положению электрического нуля пишущего потенциометра.

устанавливают как указано в табл. 29. Высота пиков на хроматограммах должна составлять 50—90% шкалы самописца. Если это условие не выполняется, следует скорректировать соответствующим образом чувствительность регистрации или величину дозы.

**Внимание!** При дальнейшем хроматографировании этого и всех последующих растворов необходимо соблюдать уточненную величину дозы неизменной, что является важнейшим требованием калибровки прибора.

По получении пробных хроматограмм каждый раствор анализируют 3—5 раз, стремясь к получению воспроизводимых результатов, после чего также 3—5 раз хроматографируют образец неизвестного состава, сохраняя величину дозы, использовавшуюся при калибровке, и подбирая чувствительность регистрации сигнала, обеспечивающую наибольшую высоту пиков на хроматограммах. После этого выключают прибор, срезают диаграммную ленту с записанными хроматограммами и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** Измеряют высоты пиков на всех хроматограммах и приводят их к единой шкале чувствительности регистрации сигнала детектора. Исходя из хроматограмм каждого искусственного раствора и анализируемого образца находят величины  $h_{\text{сп}}/h_{\text{сп}} + h_{\text{в}}$ , усредняют их и сводят в таблицу (табл. 30).

Таблица 30

Результаты калибровки прибора при анализе водно-спиртовых смесей

| Номер образца | Номер хроматограммы | Содержание спирта, масс. % | Высоты пиков на хроматограмме, см |      | Высоты пиков, приведенные к единой шкале, см |      | $\frac{h_{\text{сп}}}{h_{\text{сп}} + h_{\text{в}}}$ | $\frac{h_{\text{сп}}}{h_{\text{сп}} + h_{\text{в}}}$<br>усредненное значение |
|---------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------------|------|----------------------------------------------|------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|               |                     |                            | спирта                            | воды | спирта                                       | воды |                                                      |                                                                              |
| 1             | 1                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 2                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 3                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 4                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 5                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
| 2             | 1                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 2                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 3                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 4                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | 5                   |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |
|               | и т. д.             |                            |                                   |      |                                              |      |                                                      |                                                                              |

Затем строят калибровочный график, откладывая по оси ординат усредненные значения величины  $h_{\text{сп}}/h_{\text{сп}} + h_{\text{в}}$ , а по оси абсцисс —  $c_{\text{сп}}$ , %. По построенному графику определяют содержание спирта в проанализированном контрольном образце\*.

Далее необходимо сопоставить найденную концентрацию спирта в смеси с истинной (навести справку у преподавателя или лаборанта) и найти абсолютную и относительную погрешность полученного результата.

#### Контрольные вопросы

1. Какие основные методы количественного газо-хроматографического анализа Вам известны? Продумайте целесообразность их использования и встречающиеся ограничения при работе в зависимости от возможного характера анализируемой смеси и профиля хроматограммы.
2. Предложите иной способ обработки полученных Вами хроматограмм. Охарактеризуйте его преимущества и недостатки по сравнению с изложенным.
3. Как можно измерить площадь хроматографического пика?
4. Какие параметры хроматографических пиков (кроме площади) можно сопоставить при количественном анализе?
5. Назовите возможные источники ошибок в конечных результатах количественного газо-хроматографического анализа.
6. Почему на калибровочном графике строится зависимость концентрации спирта от отношения высоты пика спирта к сумме высот пиков спирта и воды, а не от отношения высот пиков спирта и воды?

#### РАБОТА 12. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЗДУХА НА СОДЕРЖАНИЕ АЗОТА И КИСЛОРОДА

**Цель работы.** Познакомить студентов с возможностями газо-адсорбционного варианта хроматографии на примере разделения основных компонентов атмосферного воздуха.

При хроматографировании воздушных проб на колонках, заполненных молекулярными ситами (цеолитами) NaX или CaA в качестве адсорбента, содержащиеся в воздухе кислород и азот могут быть полностью разделены. Получаемые хроматограммы легко расшифровываются количественно методом внутренней нормализации площадей пиков.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1» или учебный газовый хроматограф модели ОГК-1 производства СКБ АН Эстонской ССР.

Колонка К (к хроматографу «Цвет-1») или 1,6 м×6 мм (к хроматографу ОГК-1), с молекулярными ситами NaX или CaA зернения 0,3—0,5 мм.

Детектор катарметр, ток моста 120 мА, чувствительность регистрации сигнала (по напряжению) 10 мВ.

\* С меньшей погрешностью анализ может быть выполнен при калибровке прибора по отношению площадей пика спирта к сумме площадей пиков спирта и воды, измеренных интегратором.

Температура термостата и испарителя — комнатная.  
 Газ-носитель гелий, 100—120 мл/мин.  
 Скорость движения диаграммной ленты 1800—2400 мм/ч.  
 Объект хроматографирования. Атмосферный воздух.  
 Дозирование осуществляется газовым краном-дозатором или медицинским шприцем, размер дозы 0,75—1,0 см<sup>3</sup>.

**Выполнение работы.** Хроматографическую колонку устанавливают в термостате прибора, создают давление газа-носителя на входе в колонку ~1 атм, проверяют герметичность газовой линии и окончательно регулируют давление газа-носителя таким образом, чтобы скорость протекания его через колонку составляла 100—120 мл/мин.

С помощью газового крана-дозатора (или медицинского шприца) вводят в колонку 0,75—1,0 мл воздуха. В рекомендуемых условиях анализа при данном размере дозы на хроматограмме должны зарегистрироваться два полностью разделенных пика — азота и кислорода с аргоном,\* причем больший из них (пик азота), по высоте обычно занимает 75—90% ширины диаграммной ленты. В случае, если по каким-либо причинам, на хроматограмме запишутся меньшие пики (высота пика азота составит менее 50% шкалы самописца) или, наоборот, пики окажутся зашкаленными, изменяют соответствующим образом размер дозы или чувствительность регистрации сигнала детектора и проверяют воспроизводимость показаний прибора, анализируя воздух последовательно еще 2—4 раза.

Лучшая воспроизводимость достигается при введении в хроматограф пробы газовым краном-дозатором; при использовании медицинского шприца необходимо смазать шток небольшим количеством хорошей высоковакуумной смазки (например, апиезоном). При дозировании обязательно придерживают шток шприца, чтобы его не выбило избыточным давлением газа-носителя.

Выполнив намеченный цикл анализов, выключают прибор, срезают диаграммную ленту с записанными хроматограммами и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** Количественную расшифровку хроматограмм проводят методом внутренней нормализации площадей пиков, которые находят одним из известных графических или инструментальных приемов по согласованию с преподавателем.

Нормирование найденных площадей пиков азота и кислорода с аргоном проводят при допущении об одинаковой чувствительности катарометра к этим газам.

Полученные при расчете каждой хроматограммы данные усред-

\* Из-за близкой поляризуемости молекул кислорода и аргона эти газы в указанных условиях не разделяются, а все другие составляющие воздуха из-за малой концентрации не проявляются на хроматограмме. Поскольку содержание аргона в сухом воздухе также невелико (табл. 31), присутствием его в хроматографической зоне кислорода в данном случае можно пренебречь.

няют и сравнивают их с истинным содержанием азота и кислорода в воздухе (табл. 31).

Таблица 31  
 Усредненный состав сухого воздуха

| Газ                          | Содержание |           |
|------------------------------|------------|-----------|
|                              | масс. %    | объемн. % |
| Азот . . . . .               | 75,60      | 78,08     |
| Кислород . . . . .           | 23,10      | 20,95     |
| Аргон . . . . .              | 1,25       | 0,93      |
| Двуокись углерода и примеси* | 0,05       | 0,04      |

Результаты количественной расшифровки хроматограмм нормированием площадей пиков, измеренных вручную, полезно сопоставить с данными обработки показаний интегратора. В этом случае, получив пробную хроматограмму воздуха с пиками кислорода и азота, занимающими по высоте 50—90% ширины диаграммной ленты, соответственно, к хроматографу (под наблюдением преподавателя) подключают интегратор и дальнейшие анализы проводят с одновременной записью показаний детектора пишущим потенциометром и регистрацией их интегратором.

Студентам может быть также рекомендовано провести хроматографирование воздушной пробы в режиме заведомого зашкаливания пиков. При этом количественный расчет хроматограммы обычными приемами нормировки высот или площадей и по данным электромеханического интегратора становится затрудненным, однако использование электронного интегратора и в этом случае позволяет получить количественные результаты с высокой точностью (при условии интегрирования непосредственно сигнала детектора).

Результаты хроматографирования записываются в таблицу (табл. 32).

#### Контрольные вопросы

1. Чем вызвано обычное элюирование воздуха единым пиком из колонок в газо-жидкостном варианте хроматографического анализа? Применение какой стационарной жидкости должно, по Вашему мнению, обеспечить разделение кислорода и азота при проведении анализа в газо-жидкостном варианте?
2. Каковы причины разделения азота и кислорода на колонке с молекулярными ситами? Какие другие адсорбенты могут быть рекомендованы для разделения этих газов?

\* Главным образом, редких газов.

Результаты количественного анализа воздуха

| Компоненты<br>пробы | Площади пиков<br>на хроматограмме |           | Найдено, %, нормированием<br>площадей пиков, измеренных |         |                  |         | Ошибка определения, % |      |      |      |
|---------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|---------|------------------|---------|-----------------------|------|------|------|
|                     |                                   |           | вручную, I                                              |         | интегратором, II |         | I                     |      | II   |      |
|                     | см <sup>2</sup>                   | мкв · сек | текущее                                                 | среднее | текущее          | среднее | абс.                  | отн. | абс. | отн. |
| Азот                |                                   |           |                                                         |         |                  |         |                       |      |      |      |
| Кислород +<br>Аргон |                                   |           |                                                         |         |                  |         |                       |      |      |      |

3. Почему на полученных Вами хроматограммах не проявился пик аргона и других газов, входящих в состав воздуха?

4. Как выглядела бы хроматограмма, если бы в качестве газа-носителя Вы употребили азот, аргон?

5. Какова точность (относительная ошибка) полученных Вами результатов?

6. Какие способы количественной расшифровки хроматограммы Вам известны?

7. Какие преимущества в количественном хроматографическом анализе открывает использование интегрирующих устройств?

### РАБОТА 13. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ

**Цель работы.** 1) Определить изомерный состав *n*-пропилтолуолов и/или изопропилтолуолов (цимолы), образующихся при алкилировании толуола *n*-пропиловым и изопропиловым спиртами в присутствии серной кислоты, а также при алкилировании толуола циклопропаном в присутствии хлористого алюминия и в растворе хлористого алюминия в нитрометане; 2) познакомить студентов с возможностями использования капиллярных хроматографических колонок для анализа смесей трудноразделяемых компонентов.

Алкилирование ароматических углеводородов бензола и его гомологов уже в течение нескольких десятилетий лежит в основе разнообразных и крупнотоннажных нефтехимических процессов, поэтому проведение быстрых, полных и надежных анализов различных технических продуктов является важной практической задачей.

Использование для решения этой задачи набивных хроматографических колонок часто оказывается неэффективным, поскольку среди продуктов алкилирования, как правило, содержатся трудно-

разделяемые углеводороды с весьма близкими физико-химическими константами.

Предлагаемая практическая работа иллюстрирует возможности определения изомерного состава *n*-пропил- и изопропилтолуолов при использовании капиллярных хроматографических колонок высокой эффективности. В задачу работы входит также определение суммарного выхода образующихся при алкилировании моноалкилтолуолов.

#### Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

Хроматограф «Цвет-1».

Колонка Л или М (см. табл. 19, стр. 223).

Детектор ионизационно-пламенный, входное сопротивление  $10^9$  ом, множитель шкалы (пределы измерения) 1:10—1:30. Расходы водорода и воздуха 15—20 и ~300 мл/мин, соответственно.

Температура термостата 90°С, испарителя 200—250°С.

Газ-носитель азот, входное давление ~1 атм, расход через колонку 1—2 мл/мин, сброс в атмосферу 200—250 мл/мин.

Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

Объекты хроматографирования. 1) Модельные искусственные смеси *n*-пропил и изопропилтолуолов в толуоле; 2) образец алкилата, приготовленного заранее.

Дозирование осуществляется микрошприцем\*, размер дозы 0,2—0,4 мкл.

**Выполнение работы.** Собирают газовую схему, как показано на рис. 39, в. При установке капиллярной колонки в термостате хроматографа вначале подсоединяют ее входной конец к вертикальному штуцеру делителя газового потока, задают давление азота ~1 атм и сброс его в атмосферу около 200—250 мл/мин, а затем, с помощью миниатюрного мыльно-пенного измерителя расхода газа определяют скорость азота, протекающего через капиллярную колонку.

Если она оказывается больше или меньше заданной, снижают или увеличивают входное давление газа-носителя при одновременной коррекции количества азота, сбрасываемого в атмосферу, с помощью вентиля тонкой регулировки. Полученные данные записывают в рабочую тетрадь.

Обеспечив заданные расходы газа, протекающего через колонку и сбрасываемого в атмосферу, вводят выходной конец колонки в газоподводящий патрубок ячейки ДИП. Выходной конец колонки должен вплотную примыкать к основанию горелки. Эту операцию следует проводить осторожно, чтобы не вытолкнуть горелку из тефлоновой трубки и не нарушить тем самым режим работы ДИП. Поэтому, прежде чем закреплять выходной конец колонки накидной гайкой, откройте крышку ячейки детектора и убедитесь в том, что горелка не смещена.

При меньшей длине выходного конца колонки в газоподводящем патрубке ячейки ДИП образуются так называемые «газовые

\* Рекомендуется использовать микрошприц на 1 мкл.

мешки», вызывающие неоправданное размывание хроматографических зон разделяемых компонентов.

Установив колонку в термостате прибора, выводят хроматограф на заданный режим работы и приступают к анализу модельных смесей *n*-пропилтолуолов и цимолов, не забывая немедленно после впуска пробы отмечать на диаграммной ленте начало анализа. Стартовые отметки на хроматограммах искусственных смесей и алкилата потребуются для их качественной и количественной расшифровки. Определив времена выхода эталонных углеводородов, анализируют алкилат.

Вначале проводят хроматографирование при наивысшей рекомендованной чувствительности регистрации сигнала ДИП, чтобы не потерять какого-либо продукта. При повторных анализах\*, если потребуется, заглубляют чувствительность регистрации некоторых компонентов пробы, с тем чтобы на хроматограмме не было зашкаленных пиков. Сравнивают времена удерживания (неисправленные и относительно толуола) ароматических углеводородов, присутствующих в алкилате, с таковыми для углеводородов искусственных смесей. Результаты отождествления продуктов алкилирования согласовывают с преподавателем.

Для последующего определения суммарного выхода моноалкилтолуолов к навеске алкилата 1,0—1,5 г прибавляют 1,0 г заранее приготовленного 20%-ного раствора *n*-декана в толуоле (тару и эталонный раствор спросить у лаборанта). Приготовленную смесь хроматографируют до получения воспроизводимых результатов (не меньше двух раз). Закончив намеченную программу работы, выключают хроматограф, срезают диаграммную ленту с записанными хроматограммами и приступают к обработке результатов.

**Обработка результатов.** Расчет относительного содержания зарегистрированных на хроматограмме изомерных моноалкилтолуолов проводят по методу внутренней нормализации высот их пиков или произведений высот пиков на время удерживания (с учетом возможного переключения чувствительности регистрации сигнала детектора в ходе анализа) без введения калибровочных множителей.

Суммарный выход изомерных моноалкилтолуолов  $Q$  (мас. %) рассчитывают по формуле

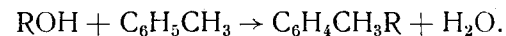
$$Q = \frac{m_{\text{ст}} m_{\text{алк}} \sum_{i=1}^n S_i}{m_n S_{\text{ст}} Z} \cdot 100,$$

где  $\sum_{i=1}^n S_i$  — суммарная площадь пиков изомерных алкилтолуолов,

\* Следует иметь в виду возможность наложения пиков полналкилтолуолов предыдущей дозы на пики моноалкилтолуолов последующей дозы, поэтому при регистрации невоспроизводимых хроматограмм обратитесь за консультацией к преподавателю.

$\text{см}^2$ ;  $S_{\text{ст}}$  — площадь пика декана — внутреннего стандарта,  $\text{см}^2$ ;  $m_{\text{алк}}$  — масса полученного при алкилировании углеводородного слоя, г;  $m_n$  — навеска алкилата, взятая для анализа, г;  $m_{\text{ст}}$  — содержание декана — внутреннего стандарта в анализируемом образце, г;  $Z$  — теоретический выход моноалкилароматических углеводородов, г.

Теоретический выход  $Z$  рассчитывается, исходя из количеств взятых реагентов\*, по уравнению реакции, приводимого, например, для случая алкилирования толуола спиртами:



#### Контрольные вопросы

1. В чем причины гораздо большей эффективности разделения, достигаемого на капиллярной колонке в сравнении с набивной насадочной? Оцените эффективность работы использованной Вами капиллярной колонки числом т.т. по пику о-цимола.

2. Насколько надежным является отождествление компонентов смесей неизвестного состава по совпадению положения их пиков на хроматограмме с пиками заведомо известных соединений?

3. Какие другие способы количественной и качественной расшифровки хроматограмм Вам известны, кроме тех, что Вы использовали в настоящей работе?

4. Чем оправдывается правомерность количественных определений путем нормализации высот пиков при использовании капиллярных колонок?

5. В чем состоят преимущества метода внутреннего стандарта перед методом абсолютной калибровки при количественных хроматографических определениях? Какие требования предъявляются к внутреннему стандарту?

6. Почему при определении выхода продуктов алкилирования к навеске алкилата прибавляют не индивидуальный *n*-декан, а его разбавленный раствор в толуоле?

7. Почему при расчете относительного содержания алкилтолуолов, присутствующих в алкилате, нет необходимости вводить обязательные в большинстве случаев количественного газо-хроматографического анализа калибровочные (нормировочные) множители?

\* Сообщается преподавателем или лаборантом.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература

- 1\* Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. Введение в газовую хроматографию, «Мир», М., 1970.
2. С. Д. Ногаре, Р. С. Джуветт. Газо-жидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966.
3. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии, «Химия», М., 1967.

### Дополнительная литература

4. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем., под ред. проф. А. А. Жуховицкого, «Мир», М., 1969.
5. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др. Курс физической химии, том I (доп. глава «Газовая хроматография»), Госхимиздат, М., 1963.
6. М. Шингляр. Газовая хроматография в практике, «Химия», М., 1964.
7. Г. Берчфилд, Э. Сторрс. Газовая хроматография в биохимии, пер. с англ., «Мир», М., 1964, гл. 1.
8. Э. Байер. Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.
9. В. Г. Березкин. Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
10. В. Г. Березкин, В. С. Татаринский. Газо-хроматографические методы анализа примесей, «Наука», М., 1970.
11. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография, «Наука», М., 1967.
12. В. Харрис, Г. Хабгуд. Газовая хроматография с программированием температуры, пер. с англ., «Мир», М., 1968.
13. К. И. Сакодинский, П. А. Солуянов. Сб. Газовая хроматография, вып. 8, НИИТЭХИМ, 1968, стр. 116.
14. Сб. Газовая хроматография. Тр. III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 543 и сл.
15. Л. С. Эттри. Усп. хим., 35, 1885 (1966).
16. М. П. Иванова, Р. И. Сидоров, В. И. Петрова. Изв. института нефте- и углехимического синтеза (ИНУС) при Иркутском государственном университете, 9, ч. I, 173 (1967).

\* Содержит обширную аннотированную библиографию книг, периодических изданий и реферативных источников по газовой хроматографии на русском и иностранных языках.

17. N. C. Saha, G. D. Mitra. J. Chromatogr. Science, 8, 84 (1970).
18. Губен-Вейль. Методы органической химии, т. II, Методы анализа, изд. 2-е, «Химия», М., 1967.
19. M. P. Stevens. Characterisation and analysis of polymers by gas chromatography, M. Dekker, N.-Y. a. Lond., 1969.
20. M. Berosa. Acc. Chem. Res., 1970, 33.
21. Методы-спутники в газовой хроматографии, под ред. Л. Эттри и У. Мак-Фаддена, пер. с англ., «Мир», М., 1972.
22. J. C. Bartlett, D. M. Smith. Canad. Chem. J., 38, 2057 (1960).
23. Б. А. Руденко, С. Я. Метляева, Э. Л. Илькова. ЖАХ, 25, 670 (1970).
24. В. Мейер цур Капеллен. Математические инструменты, Физматгиз, 1959.
25. В. В. Васмаков. Современные малые вычислительные приборы, Госэнергоиздат, 1959.
26. D. L. Ball, W. E. Harris, H. W. Habgood. J. Gas Chromatography, 5, 513 (1967).
27. P. Bocek, J. Novak, J. Janak. J. Chromatography, 43, 431 (1969).
28. D. R. Deans. Chromatographia, 1, 187 (1968).
29. D. M. Rosie, R. L. Grob. Analyt. Chem., 29, 1263 (1957).
30. G. R. Jemieson. J. Chromatography, 3, 494 (1960).
31. Н. А. Прокопенко, М. И. Дементьева. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., № 4, 3 1967.
32. R. Bassete, S. Özeris, C. H. Whitnah. Analyt. Chem., 34, 1540 (1962).
33. H. Bruderreck, W. Schneider, I. Halasz. J. Gas Chromatography, 1967, 217.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие редактора                                         | 3   |
| Введение                                                      | 5   |
| Глава 1. Аппаратура для газовой хроматографии                 | 11  |
| 1. Принципиальная схема газового хроматографа                 | —   |
| 2. Основные системы и узлы газового хроматографа              | 13  |
| 2.1 Система подготовки газов                                  | —   |
| 2.2 Дозирующие устройства                                     | 20  |
| 2.3 Хроматографические колонки                                | 30  |
| 2.4 Детекторы                                                 | 32  |
| 2.4.1. Общие сведения                                         | —   |
| 2.4.2. Характеристики детекторов                              | 35  |
| 2.4.3. Детектор теплопроводности                              | 42  |
| 2.4.4. Детектор плотности                                     | 47  |
| 2.4.5. Принципы ионизационных методов детектирования          | 50  |
| 2.4.6. Ионизационно-пламенный детектор                        | 54  |
| 2.4.7. Детектор электронного захвата                          | 63  |
| 2.4.8. Термоионный детектор                                   | 70  |
| 2.5. Система термостатирования                                | 72  |
| 2.6. Регистрация сигналов детекторов                          | 79  |
| 3. Лабораторные хроматографы                                  | 82  |
| 3.1. Хроматограф «Цвет-1»                                     | 84  |
| 3.1.1. Газовая схема                                          | 87  |
| 3.1.2. Колонки                                                | 92  |
| 3.1.3. Ввод пробы                                             | 93  |
| 3.1.4. Детектирование по теплопроводности                     | 94  |
| 3.1.5. Детектирование по ионизации в пламени водорода         | 95  |
| 3.1.6. Запись сигналов детекторов                             | 97  |
| 3.1.7. Система терморегулирования                             | 98  |
| 3.1.8. Подготовка прибора к работе                            | —   |
| 3.1.9. Включение прибора                                      | 99  |
| 3.2. Хроматограф «Цвет-4»                                     | 103 |
| 3.2.1. Газовая схема                                          | 105 |
| 3.2.2. Термостатирование                                      | 107 |
| 3.2.3. Система детектирования по ионизации в пламени водорода | —   |
| 3.2.4. Система детектирования по теплопроводности             | 112 |
| 3.2.5. Подготовка хроматографа к работе                       | 113 |
| 3.3. Хроматографы «Цвет-3» и «Цвет-2»                         | 114 |
| 3.4. Хроматографы «Цвет-6», «Цвет-5» и «Цвет-6А»              | 121 |

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5. Серия хроматографов «Цвет-100»                                                                                                                                            | 132 |
| 3.6. Наиболее часто встречающиеся неисправности газо-хроматографической аппаратуры                                                                                             | 136 |
| Глава 2. Газо-хроматографический анализ                                                                                                                                        | 150 |
| 1. Качественный анализ                                                                                                                                                         | —   |
| 1.1. Типовые задачи и основные приемы качественного анализа                                                                                                                    | —   |
| 1.2. Параметры удерживания                                                                                                                                                     | 152 |
| 1.3. Качественный анализ по параметрам удерживания                                                                                                                             | 156 |
| 1.3.1. Использование эталонных соединений (метод метки)                                                                                                                        | —   |
| 1.3.2. Графические зависимости параметров удерживания                                                                                                                          | 157 |
| 1.3.3. Индексы удерживания Ковача                                                                                                                                              | 161 |
| 1.4. Качественный анализ по относительному отклику детекторов                                                                                                                  | 165 |
| 1.5. Применение реакционной газовой хроматографии для качественного анализа                                                                                                    | 168 |
| 1.5.1. Функциональный анализ компонентов на выходе из хроматографической колонки                                                                                               | 169 |
| 1.5.2. Методика «вычитания» (образование нелетучих соединений)                                                                                                                 | 172 |
| 1.5.3. Методика «сдвига» пиков                                                                                                                                                 | 173 |
| 1.5.4. Пиролиз                                                                                                                                                                 | 175 |
| 1.5.5. Озонолиз                                                                                                                                                                | 176 |
| 2. Количественный анализ                                                                                                                                                       | 177 |
| 2.1. Хроматограмма как источник сведений о количественном составе анализируемой смеси                                                                                          | —   |
| 2.2. Измерение основных количественных параметров хроматографических пиков                                                                                                     | 180 |
| 2.2.1. Графические способы определения площадей хроматографических пиков                                                                                                       | 182 |
| 2.2.2. Инструментальные (неавтоматизированные) способы определения площадей пиков                                                                                              | 186 |
| 2.2.3. Возможные погрешности при измерении вручную параметров хроматографических пиков                                                                                         | —   |
| 2.2.4. Измерение площадей хроматографических пиков интеграторами                                                                                                               | 192 |
| 2.2.5. Возможные ошибки интегрирования                                                                                                                                         | 196 |
| 2.3. Основные методы количественной расшифровки хроматограмм                                                                                                                   | 202 |
| 2.3.1. Метод абсолютной калибровки                                                                                                                                             | 203 |
| 2.3.2. Метод внутренней нормализации                                                                                                                                           | 205 |
| 2.3.3. Метод внутреннего стандарта                                                                                                                                             | 209 |
| 2.4. Обзор возможных источников погрешностей, не связанных с расшифровкой хроматограмм                                                                                         | 211 |
| Глава 3. Практические работы по газовой хроматографии                                                                                                                          | 220 |
| Работа 1. Нанесение неподвижной жидкой фазы на твердый носитель и заполнение колонки                                                                                           | 223 |
| Работа 2. Зависимость чувствительности катарометра от тока моста и скорости газа-носителя                                                                                      | 227 |
| Работа 3. Зависимость чувствительности ионизационно-пламенного детектора от относительных расходов газа-носителя, водорода и воздуха. (определение оптимальных условий работы) | 232 |
| Работа 4. Проверка линейности работы ионизационно-пламенного детектора методом стандартных смесей                                                                              | 238 |
| Работа 5. Влияние скорости газа-носителя на эффективность работы хроматографической колонки                                                                                    | 244 |
| Работа 6. Идентификация компонентов смеси по графикам удерживания                                                                                                              | 248 |



|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Работа 7. Классификация компонентов смеси по относительному отклику катарометра и ионизационно-пламенного детектора . . . . .                  | 251 |
| Работа 8. Определение молекулярной массы и количественный газо-хроматографический анализ смеси при использовании детектора плотности . . . . . | 253 |
| Работа 9. Определение коэффициентов относительной чувствительности ионизационно-пламенного детектора с помощью детектора плотности . . . . .   | 263 |
| Работа 10. Количественный анализ многокомпонентной смеси методом внутренней нормализации . . . . .                                             | 266 |
| Работа 11. Количественный анализ водно-спиртовых растворов с предварительной калибровкой прибора . . . . .                                     | 270 |
| Работа 12. Количественный анализ воздуха на содержание азота и кислорода . . . . .                                                             | 273 |
| Работа 13. Разделение и количественный анализ продуктов алкилирования толуола при использовании капиллярной колонки . . . . .                  | 276 |
| Рекомендуемая литература . . . . .                                                                                                             | 280 |

*Столяров Борис Владимирович,  
Савинов Игорь Михайлович,  
Витенберг Александр Григорьевич*

# **Руководство к практическим работам по газовой хроматографии**

Редактор *В. Д. Пиастро*  
Техн. редактор *Е. Г. Учаева*  
Корректоры *В. А. Луштак, Т. Г. Павлова*

М-07494. Слано в набор 17/X 1972 г. Подписано к печати 6/VII 1973 г. Формат бум. 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага типогр. № 3. Уч.-изд. л. 18,53. Печ. л. 17,75. Бум. л. 8,83. Тираж 5000.  
Заказ 4851. Цена 90 коп. в переплете  
Издательство ЛГУ имени А. А. Жданова 199164. Ленинград, Университетская наб., 7/9

Типография им. Анохина  
Управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
Совета Министров Карельской АССР г. Петрозаводск, ул. «Правды», 4